

ГЛАВА 2. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ПОЧВ.

Твердая фаза занимает до 60% (а иногда и более) объема почвы и состоит в основном из минеральных и органических веществ.

Минералы составляют в гумусовых горизонтах почв не менее 90-95% от массы твердой фазы почв, а в более глубоких горизонтах до 99% и выше. Минеральная часть в значительной степени наследуется от почвообразующей породы и представлена первичными и вторичными минералами. По мере развития почвы происходят изменения минералов в результате выветривания и почвообразовательного процесса. Так как минеральные вещества составляют основную часть почвенного образца, его магнитные свойства во многом определяются магнетизмом почвенных минералов. По химическому составу большинство минералов это кислородные соединения. Среди всех порообразующих минералов основными являются оксиды и силикаты, которые содержат ионы железа как в кристаллической структуре, так и в виде соединений или групп ионов на поверхности. Среди минеральной части почв силикаты составляют от 30 до 80% от общей массы почвенного образца. Они являются своеобразной матрицей почвы и оказывают влияние практически на все ее свойства, в том числе и магнитные.

Многие магнитные свойства почвенного образца определяются содержанием и магнетизмом оксидов и гидрооксидов. Основными магнитофорами в почвах являются ионы Fe, Mn, Ni и Co. По распространенности в природе железо значительно опережает остальные элементы и, поэтому, особое внимание заслуживают магнитные свойства оксидов и гидроксидов железа.

Органическое вещество почв весьма сложно по составу. Это растительные остатки, состоящие из белков, углеводов, лигнина, дубильных веществ, смол, жиров и т.д., вплоть до углекислоты. Его содержание в некоторых почвах достигает 10-20% от массы сухого образца. Оно также претерпевает существенные изменения в результате сложных биохимических процессов, происходящих в почвах. Одновременно с распадом органического вещества идут процессы синтеза гумусовых веществ. Содержание гумуса в почвах достигает 80-90% от общего количества органического вещества. По своей природе органические вещества являются диамагными. Однако, их способность образовывать различные соединения с железом приводит к парамагнетизму последних.

Железо в различных соединениях твердой фазы почв встречается в двух и трехвалентном виде (Fe^{3+} , Fe^{2+}) и, как правило, в высокоспиновом состоянии.

Наиболее простым является ион Fe^{3+} , имеющий электронную конфигурацию $3d^5$, которая представляет наполовину заполненную $3d$ оболочку со сферическим распределением электронной плотности. Вследствие этого, ион Fe^{3+} не имеет орбитального момента. Спиновый момент этого иона имеет величину $h\sqrt{S(S+1)}\zeta$, где $S=5/2$. Соответствующий магнитный момент будет определяться в соответствии с 1.20, (гл. 1). В этом случае $J=S=5/2$, $g_J=g_S=2$ и спиновое квантовое число $m_S = \pm 5/2; \pm 3/2; \pm 1/2$. Спин-решеточное взаимодействие из-за симметрии электронной плотности иона Fe^{3+} слабое, поэтому время спин-решеточной релаксации у веществ, содержащих эту форму железа большое (10^{-6} с).

Высокоспиновое состояние иона Fe^{2+} характеризуется электронной конфигурацией $3d^6$, которой в соответствии с правилом Хунда соответствует спин $S=2$. Наличие шестого электрона в $3d$ -оболочке приводит к тому, что орбитальный момент равен $L=2$, а полный момент свободного иона - $J=L+S=4$. Кристаллическое поле, вследствие различного рода взаимодействий, "замораживает" орбитальный момент иона Fe^{2+} . Тогда магнитный момент иона в кристаллической решетке будет вновь определяться только спином. Для иона двухвалентного железа наряду со спин-спиновым взаимодействием из-за несимметричности электронной плотности весьма существенным становится спин-решеточное. Это приводит к тому, что g -фактор иона Fe^{2+} часто превышает значение $g=2$. Магнитные характеристики вещества (χ и J) при этом анизотропны.

Обменное взаимодействие ионов железа в кристаллической решетке осуществляется, как правило, косвенным путем посредством электронов, окружающих ионы O^{2-} или OH^- . Характер такого косвенного обмена зависит от угла связи (угол между направлениями связей в Fe-O-Fe) и расстояния между ионами.

2.1. АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ МИНЕРАЛЫ.

Рассмотрим магнитные свойства алюмосиликатов и их влияние на магнетизм почв. Среди первичных минералов - силикатов выделяют: полевые шпаты, слюды, пироксены и амфиболы, оливины. Простейший оксид кремния SiO_2 рассмотрим вместе с силикатами, так как его структура является основой для построения практически всех силикатов. Он существует в нескольких минеральных формах, основная из которых кварц. Чистый кварц является диамагнетиком (табл. 2.1), спектры ЭПР отсутствуют. Природные кварцы имеют много примесных и вакансионных парамагнитных центров (ПЦ), которые не всегда приводят к парамагнетизму, но легко обнаруживаются при ЭПР исследованиях. С точки зрения магнетизма наибольший интерес представляет такой ПЦ, как железо. ЭПР исследования показали [1], что

примесь Fe^{3+} в кварце приводит к образованию трех типов ПЦ. Два из них образуются при изоморфном замещении кремния и различаются родом компенсатора заряда - ионом щелочноземельного металла или протоном. Третий тип ПЦ связан с Fe^{3+} , расположенным в пространстве между сетками тетраэдров. Все три типа ПЦ при достаточной концентрации приводят к парамагнетизму природного кварца с примесным Fe. С помощью ЯМР также можно обнаруживать присутствие примесей ионов железа в кварце.

Таблица 2.1.

Магнитные свойства некоторых веществ и минералов.

Название вещества	χ , $10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$	Температура магнитного упорядочения	J_s , $\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$	H_c , Э
1	2	3	4	5
ДИАМАГНЕТИКИ И ПАРАМАГНЕТИКИ				
Вода	-0,72			
Аммиак	-1,06			
Углекислый газ	-0,48			
Уксусная кислота	-0,53			
Сахар	-0,57			
Кальцит	-0,38			
Сильвин	-0,52			
Корунд	-0,34			
Кварц	-0,46 ÷ -0,10			
Ортоклав	-0,38 ÷ 0,10			
Альбит	-0,40 ÷ 0,36			
Мусковит	0,42 ÷ 12	-		
Флогопит	5 ÷ 23	-		
Биотит	12 ÷ 62	$T_N \sim 7\text{K} (z=4,8)$		
Пироксены	8 ÷ 246	-		
Авгит	13 ÷ 133	-		
Роговые обманки	16 ÷ 122	-		
Амфиболы	33 ÷ 138	-		
Оливин	18	-		
Монтмориллонит	-0,48 ÷ 8,6	-		
Бентонит	1,30	-		
Вермикулит	13	-		
Нонтронит	20	$T_C \sim 3\text{K} (z=3,4)$		
1	2	3	4	5
Каолинит	-0,43 ÷ 1,72	-		
Гидрослюда	9 ÷ 63	-		

Глауконит	33	$T_C \sim 1-7K (z=2,8)$		
		ФЕРРИМАГНЕТИКИ	И	АНТИФЕРРОМАГНЕТИКИ
Ферригидрит	150 ÷ 200	$T_N = -265^0 C$	0,4 / 1,2'	-
Гетит	120 ÷ 430	$T_N = 120^0 C$	0,20 / 0,25'	-
Акаганеит	-	$T_N = 17^0 C$	-	-
Лепидокрокит	163 ÷ 245	$T_N = -196^0 C$	0,25 / 0,32'	-
Ферроксицит	2440 ÷ 27500	$T_N = 177^0 C$	7 / 9'	-
Вюстит	-	$T_N = -75^0 C$	-	-
Магнетит	300000÷ 2000000	$T_C = 578^0 C$	97 / 92'	20
Маггемит	300000÷ 2000000	$T_C = 675^0 C$	88 / 83'	15 / 20
Гематит	80 ÷ 260	$T_N = 675^0 C$ $T_M = -20^0 C$	0,36	360/7600

*) Намагниченность в поле $H=25$ кЭ при $T=300 / 77$ К

Основой структуры всех силикатов являются кремний-кислородные тетраэдры, представляющие собой четыре иона кислорода, расположенные по углам тетраэдра, в центре которого находится кремний. В различных типах силикатов тетраэдры объединены в группы или слои.

В полевых шпатах, кроме кремния, внутри тетраэдров может находиться ион алюминия (Al^{3+}). Это приводит к изменению заряда групп тетраэдров, который компенсируется ионами K^+ , Na^+ или Ca^{2+} . Различают несколько видов полевых шпатов в зависимости от того, какими ионами соединены кремне-кислородные тетраэдры: ортоклаз - $K[AlSi_3O_8]$, микроклин - $Na[AlSi_3O_8]$, анортит - $Ca[Al_2Si_2O_8]$. По магнитным свойствам чистые полевые шпаты, также как и кварц, являются диамагнитными веществами (табл. 2.1). Полевые шпаты более склонны к изоморфным замещениям, чем кварц. Исследуя ЭПР примеси Fe^{3+} в полевых шпатах, можно различить их типы. Спектры ЭПР различаются не только для калиевых и натриевых полевых шпатов [1], но и для их различных по упорядоченности, разновидности. Так же как и в кварце, присутствие железа в полевом шпате может привести к парамагнетизму последнего. В этом случае восприимчивость образца пропорциональна концентрации ионов Fe^{3+} в структуре силикатов (табл.2.1). Следует отметить, что замещение иона Al^{3+} большим по размеру ионом железа может происходить только при достаточно большом давлении. Следовательно, по интенсивности ЭПР сигнала Fe^{3+} можно судить о глубине образования полевых шпатов.

С помощью мессбауэровской спектроскопии [2], наряду с примесным Fe^{3+} , которому в ЯГР-спектрах железистых полевых шпатов соответствует дублет с низкими ИС и КР (0,35 мм/с и 0,43 мм/с), обнаружены ионы Fe^{2+} в двух

положениях: в положениях K^+ (ИС=0,73, КР=1,64) и в положении с более низкой координацией (точнее не установленной) с большими ИС=0,95 и КР=2,03 мм/с.

Слюды имеют более сложную кристаллохимическую структуру, чем полевые шпаты и кварц. В основе структуры слюд лежит трехслойный пакет, состоящий из двух тетраэдрических кремне-алюмо-кислородных слоев $[AlSi_3O_{10}]$ и промежуточного октаэдрического слоя, где в качестве центрального иона может быть Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} . Пакеты соединяются между собой одновалентными ионами (K^+ , Na^+ и др), которые компенсируют заряд пакета и препятствуют проникновению воды и других полярных молекул в межпакетное пространство. Наиболее распространены в почве: светлая слюда (диоктаэдрическая) - мусковит $KAl_2[AlSi_3O_{10}]\cdot[OH]_2$, темная слюда (триоктаэдрическая) - биотит $K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}]\cdot[OH]_2$. В отличие от кварца и полевых шпатов, слюды могут содержать (особенно триоктаэдрические) значительное количество структурного железа и, поэтому, в большинстве своем являются парамагнетиками (табл. 2.1). Вполне очевидно, что восприимчивость слюд в этом случае пропорциональна концентрации железа в образце. В работе [3] изучены с помощью магнитных измерений при комнатной температуре 11 биотитов с разным содержанием ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в кристаллической решетке. Исследования показали высокую корреляцию между магнитной восприимчивостью и общим содержанием железа в образце вместе с марганцем (рис. 2.1).

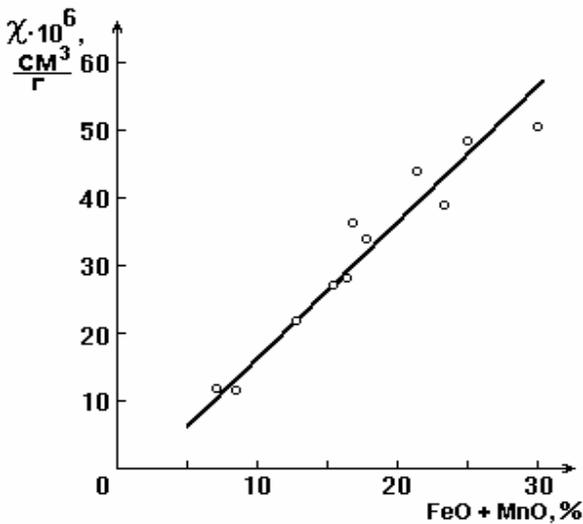


Рис. 2.1. Зависимость χ от валового содержания $FeO+MnO$ в биотитах. $C_{Fe} = 1,15+0,53 \cdot \chi \cdot 10^6$, где C_{Fe} - весовые % FeO в образце.

Мессбауэровские спектры типичного биотита изображенные на рис. 2.2, показывают наличие в структуре ионов

двух и трехвалентного железа. Ионы Fe^{2+} занимают транс- и циспозиции в октаэдрах и представлены дублетами: мм/с ИС1=1,22±0,03 мм/с, КР1=2,61±0,03 мм/с и ИС2=1,37±0,03 мм/с, КР2=2,19±0,03 соответственно. Дублеты иона Fe^{3+} имеют малую интенсивность и плохо разрешены.

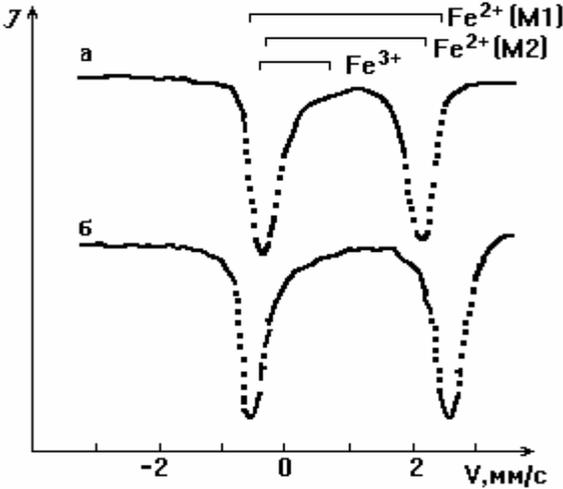


Рис. 2.2. Мессбауэровские спектры мусковита (а) и биотита (б).

Магнитные измерения и мессбауэровская спектроскопия, проведенные при низких температурах [4], показали, что при большом содержании железа в структуре слюд и гидрослюд весьма существенным становится обменное взаимодействие между ионами железа. Это проявляется в том, что при низких температурах минерал становится магнитоупорядоченным. Так, в глауконите сверхтонкое расщепление линий в мессбауэровском спектре появляется при 10 К, а при 4,2 К секстет составляет уже 45% от площади спектра. При 1,5 К $N_{\text{эфф}}$ составило 510 Кэ. В биотите обнаружено два секстета в спектре при 4,2 К соответственно с $N_{\text{эфф1}}=530$ Кэ, $N_{\text{эфф2}}=480$ Кэ, которые соответствуют цис- и транспозициям иона Fe^{3+} в октаэдрах минерала. Сверхтонкая структура спектра от иона Fe^{2+} разрешена плохо и характеризуется средним значением $N_{\text{эфф}}=150$ Кэ. Магнитная восприимчивость биотита анизотропна, что связано с большим количеством ионов Fe^{2+} в структуре. Расчеты показали, что Fe^{2+} - Fe^{2+} обменное взаимодействие является ферромагнитным и существенно анизотропным. У глауконита анизотропия χ не обнаружена. Этот факт можно объяснить Fe^{2+} - Fe^{3+} электронным обменом из-за повышенного, по сравнению с биотитом, содержания ионов трехвалентного железа. Согласно результатам измерений, взаимодействие Fe^{3+} - Fe^{3+} является антиферромагнитным.

Расчеты, проведенные авторами по результатам магнитных измерений, показали, что в биотите и глауконите антиферромагнитные фазовые переходы

происходят при $T_N = 7 \text{ К}$ и $T_N = 1 \div 7 \text{ К}$ соответственно. Их магнитная структура состоит из ферромагнитно упорядоченных слоев, магнитный момент которых лежит в плоскости слоев. Эти слои связаны между собой антиферромагнитным взаимодействием. Аналогичный тип упорядочения найден в 1:1 слоистых силикатах [5]. Эти же авторы установили, что температура магнитного упорядочения при том же содержании железа в силикатах типа 2:1 существенно ниже, чем в силикатах типа 1:1. В качестве показателя насыщенности минерала железом авторы ввели число ближайших ионов железа z окружающих данный ион железа. При $z \sim 0$ обменное взаимодействие отсутствует, силикат является парамагнетиком во всем диапазоне температур в соответствии с законом Кюри. Если $z \sim 1$, минерал остается парамагнетиком, но температурные зависимости магнитных параметров существенно изменяются обменным взаимодействием. Температурная зависимость восприимчивости отклоняется от закона Кюри. При $z > 2$ коллективные магнитные взаимодействия приводят к магнитному упорядочению минерала при низких температурах. Результаты температурных и магнитных измерений мусковита и биотита показаны на рис. 2.3.

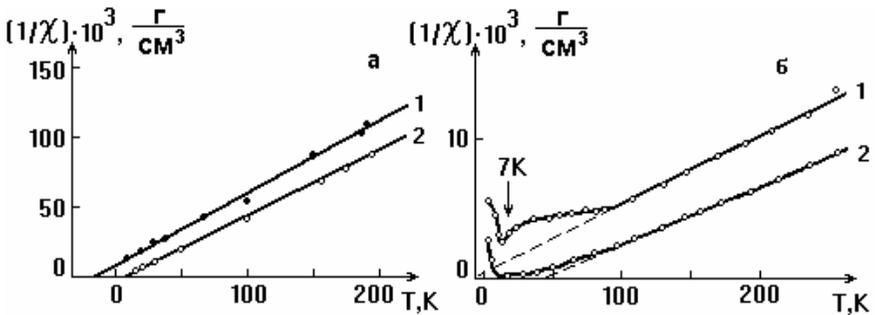


Рис. 2.3. Температурные зависимости обратной восприимчивости мусковита (а) и биотита (б).

Следующую группу силикатов образуют пироксены и амфиболы. Кристаллическая формула пироксенов разного состава может быть выражена в виде $R_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, где R - ион металла. Структурная формула амфиболов - $R_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{OH})_2$. В процессах выветривания амфиболы более устойчивы, чем пироксены. Они также содержат большое количество структурного железа и являются парамагнитными веществами (табл. 2.1). Очевидно, при низких температурах в пироксенах и амфиболах может возникнуть магнитный порядок, так же как в слюдах и смектитах. Исследования по данному вопросу в научной литературе не описаны и представляют интересную научную задачу.

Магнитные свойства различных амфиболов при комнатной температуре были изучены в [3]. Результаты исследований показывают, что магнитная восприимчивость здесь также пропорциональна валовому содержанию железа и марганца в образце (рис. 2.4, рис. 2.5) и может служить мерой ожелезненности силикатов.

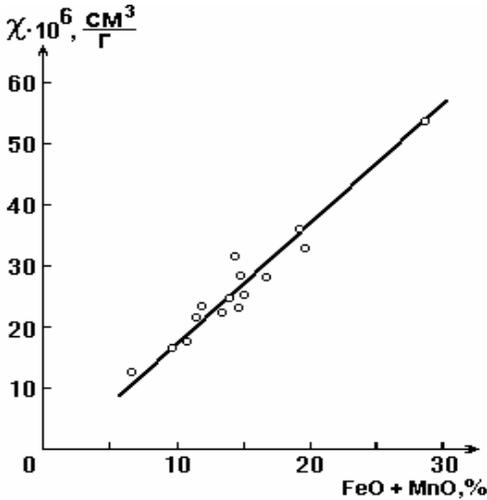


Рис. 2.4. Зависимость χ от валового содержания FeO+MnO в амфиболах $C_{Fe} = 1,63 + 0,50 \cdot \chi \cdot 10^6$.

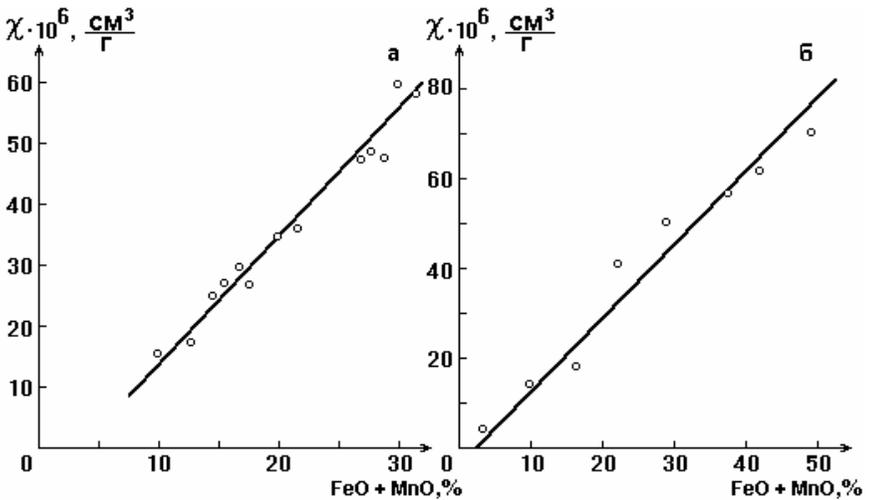


Рис. 2.5. Зависимость χ от валового содержания FeO+MnO клинопироксенов (а, $C_{Fe} = 4,43 + 0,44 \cdot \chi \cdot 10^6$) и ортопироксенов (б, $C_{Fe} = 2,53 + 0,57 \cdot \chi \cdot 10^6$).

МС исследования амфиболов и пироксенов, проведенные в [6], показали наличие разнообразных позиций ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в структуре. Типичные спектры роговых обманок представлены на рисунке 2.6.

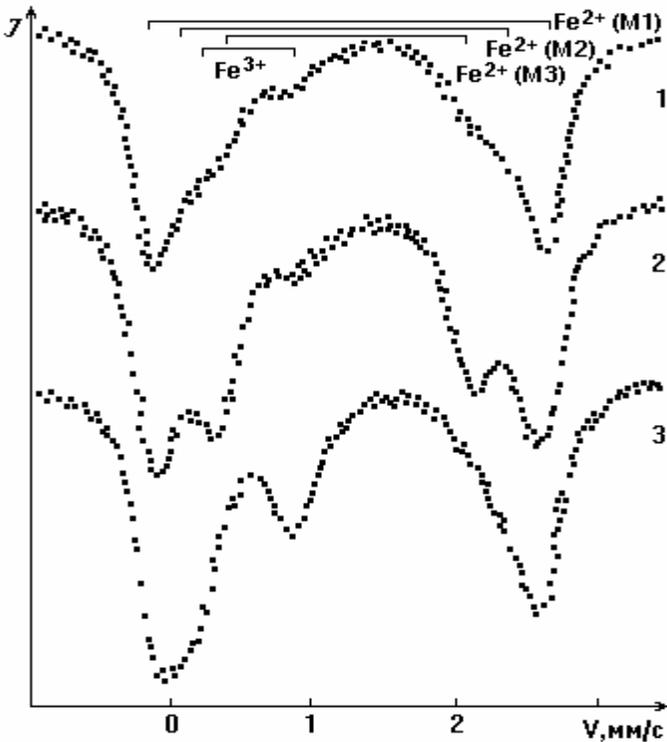


Рис. 2.6. ЯГР спектры роговых обманок разной железненности:

1 - Fe^{2+} - 1,91, Fe^{3+} - 0,28; 2 - Fe^{2+} - 0,66, Fe^{3+} - 0,12; 3 - Fe^{2+} - 1,41, Fe^{3+} - 0,68 формульных единиц.

Кроме M1 и M2 октаэдрических позиций почв Fe^{2+} в структуре амфиболов обнаружена еще одна - M3, которая эквивалентна позиции M1, но октаэдры более искажены.

Среди вторичных минералов - силикатов особое распространение в почвах имеют глинистые минералы. Структура большинства глинистых минералов представлена двумя наружными кремне-кислородными тетраэдрическими слоями и промежуточным алюмо-кислородным октаэдрическим слоем (рис. 2.7). Значительный интерес для почв имеют минералы группы монтмориллонита (сметкита). Структурная формула монтмориллонита - $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В действительности, природные монтмориллониты имеют в своей структуре множество изоморфных замещений. Кремний в

части тетраэдров может быть замещен на Al^{3+} и Fe^{3+} , а алюминий в октаэдрах на Fe^{3+} , Fe^{2+} или Mg^{2+} . Кислородная поверхность одного трехслойного пакета контактирует с кислородной поверхностью другого, вследствие чего связь между пакетами слабая. Поэтому, молекулы воды и другие полярные молекулы могут свободно входить в пространство между пакетами и минерал разбухает. Из-за изоморфных замещений кристаллическая решетка монтмориллонита всегда электрически не уравновешена. Возникающий при этом отрицательный заряд уравновешивается обменными катионами, которые адсорбируются вместе с водой между структурными пакетами. Чаще всего это ионы Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

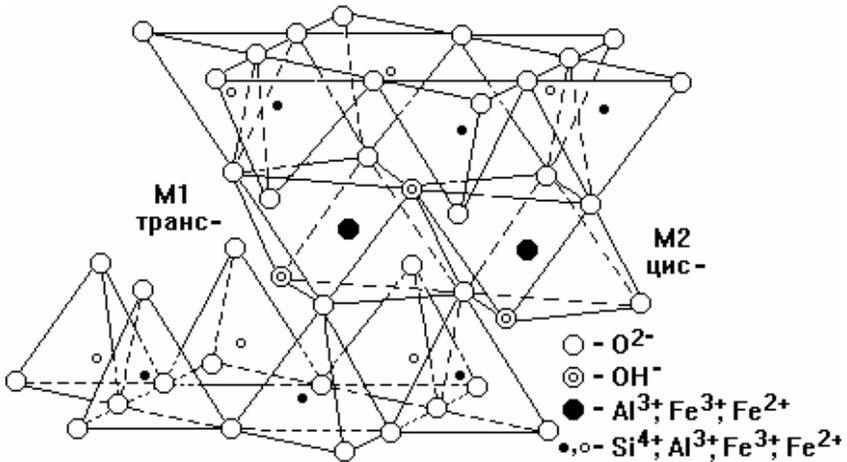


Рис. 2.7. Структура трехслойного пакета монтмориллонита.

По магнитным свойствам природные монтмориллониты из-за изоморфных замещений являются парамагнетиками (табл. 2). Исследования монтмориллонита из Грузии, проведенные авторами книги, показали, что удельная магнитная восприимчивость Н-формы монтмориллонита при комнатной температуре составляет $\chi = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Валовое содержание железа в монтмориллоните из этого месторождения составляет 4% по Fe_2O_3 . Температурные исследования, проведенные в [4,5], показали, что обменные взаимодействия в монтмориллонитах выражены очень слабо и являются преимущественно антиферромагнитными. Железистая разновидность монтмориллонита - нонтронит - имеет более высокую восприимчивость, а обменные взаимодействия ионов железа, входящих в октаэдры, выражены сильнее. Для нонтронита с $z=3,4$ $\chi = 20 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, для монтмориллонита с $z=0,4$ $\chi = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ при $T=300 \text{ К}$. Результаты измерений намагниченности

монтмориллонита и нонтронита, выполненные в [4] при $T=4,2$ К, показаны на рис. 2.8.

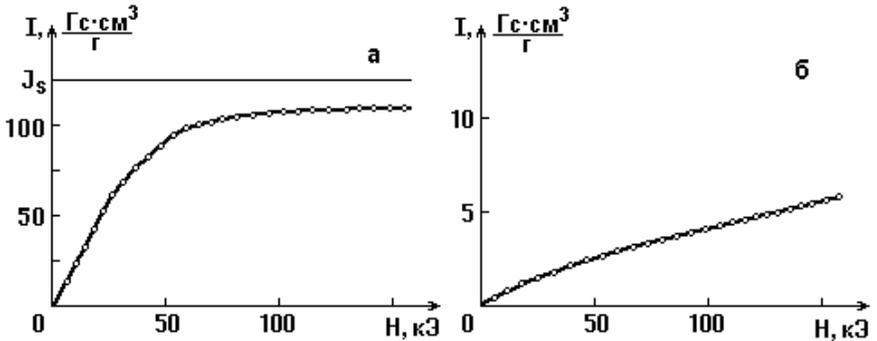


Рис. 2.8. Зависимость J от напряженности магнитного поля для нонтронита (а) и монтмориллонита (б) при $T=4,2$ К.

Мессбауэровские исследования, проведенные в [4,7], показали, что практически все минералы этой группы имеют дублетный спектр (рис. 2.9), соответствующий ионам Fe^{3+} в двух неэквивалентных октаэдрических позициях: цис - $KP1=1,06$ мм/с (M1) и транс - $KP2=0,52$ мм/с (M2). В МС нонтроните наблюдается один чрезвычайно узкий дублет с $KP=0,25$ мм/с, который иногда интерпретируется как синглет. Очевидно, кристаллическая решетка имеет низкий ГЭП.

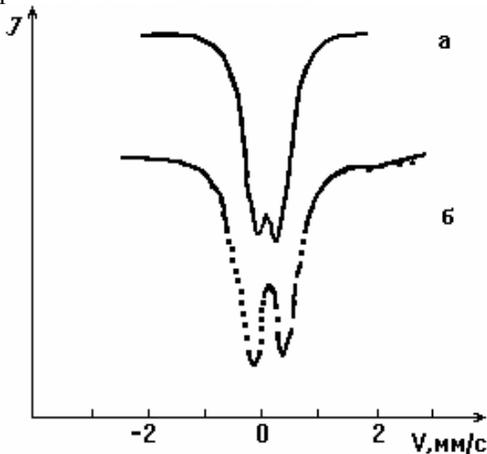


Рис. 2.9. Мессбауэровские спектры нонтронита (а) и монтмориллонита (б).

В некоторых спектрах смектитов наблюдается плохо разрешенный дублет, соответствующий небольшому ($< 5\%$), количеству ионов Fe^{2+} в структуре. Низкотемпературные мессбауэровские спектры нонтронита обнаруживают

сверхтонкую структуру (при 1,5 К $H_{эфф} = 490 \text{кЭ}$). Как показали температурные магнитные измерения, у монтмориллонита и нонтронита χ изотропна. Магнитные взаимодействия и антиферромагнитная упорядоченность проявляется только у нонтронита с $T_N \sim 3\text{К}$.

Следует однако отметить, что магнитные свойства смектитов существенно зависят от типа обменных катионов [8]. Так, для монтмориллонита с валовым содержанием железа 4,6% (по Fe_2O_3) удельная магнитная восприимчивость при $T=300\text{К}$ составила: Н-форма $\chi = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, Na-форма $\chi = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, Са-форма $\chi = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Такие различия связаны, очевидно, с вытеснением обменных ионов железа другими ионами.

Достаточное распространение в почвах имеют глинистые минералы каолиновой группы. Идеальная кристаллохимическая структура каолинита может быть выражена формулой $\text{Al}[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$. Это слоистый минерал, пакет которого состоит из двух слоев: кремнекислородных тетраэдров и алюмо-кислородно-гидроксильных октаэдров. Стехиометрический каолинит является диамагнетиком (табл. 2.1). Природные каолиниты менее склонны к изоморфным замещениям, чем монтмориллонит, поэтому имеют мало обменных катионов и не разбухают. В высокодисперсном состоянии в почвах кристаллическая решетка минералов этой группы содержит замещения иона Al^{3+} на ионы Fe и Ti в октаэдрической сетке, что приводит к увеличению гидрофильности и катионной емкости.

Мессбауэровские спектры почвенных каолинитов содержат малоинтенсивный и плохо разрешенный дублет трехвалентного железа. Такие образцы обладают парамагнитными свойствами с малой восприимчивостью ($\chi = 0,46 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ при $T=300 \text{ К}$). Магнитное упорядочение при температурных исследованиях не обнаруживается.

Менее распространены в почвах глинистые минералы группы хлоритов. Они имеют структурный каркас типа 2:1:1, в котором трехслойные слюдоподобные пакеты (тетраэдры-октаэдры-тетраэдры) разделены бруситовым слоем алюмо-кислородных октаэдров. Из-за такой слоистой структуры хлориты имеют большое количество изоморфных катионов. В слюдоподобном слое в октаэдрах Al^{3+} замещается на Mg^{2+} и Fe^{3+} , в тетраэдрах Si^{4+} на Al^{3+} и Fe^{3+} , вследствие чего хлоритовый пакет несет на себе отрицательный заряд. В октаэдрах бруситового слоя ионы Mg^{2+} замещаются на ионы Al^{3+} (Fe^{3+}), что приводит к избытку положительного заряда этого слоя. Содержание Fe^{3+} (по Fe_2O_3) в хлоритах может колебаться от 1 до 3%, а Fe^{2+} (по FeO) от 5% до 40%. По магнитным свойствам хлориты являются парамагнетиками ($\chi \sim 80 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ при 28% FeO). У железистых хлоритов при низкой температуре будут, вероятно, выражены обменные взаимодействия ионов железа и проявится анизотропия магнитных свойств. Этот вопрос, однако, требует дополнительных магнитных исследований при

низкой температуре. При мессбауэровских исследованиях при $T \sim 300$ К у хлоритов обнаруживается дублетный спектр с большими ИС (1,41 мм/с) и КР (2,72 мм/с), соответствующий ряду неэквивалентных позиций иона Fe^{2+} в октаэдрах как слюдистого пакета, так и бруситового. Ионы Fe^{3+} в спектрах или не проявляются или их дублеты плохо разрешены.

Сигналы ЭПР парамагнитных ионов можно использовать в качестве элементарных индикаторов для изучения структурных особенностей, природы изоморфизма и магнитных свойств минералов. ЭПР спектры монтмориллонита, мусковита и каолинита состоят из нескольких полос поглощения (рис. 2.10). Наиболее интенсивными являются полосы ионов Fe^{3+} , которые широко распространены в природных слоистых силикатах (характерные величины $g \sim 4,3$ и $g \sim 2,1$). Соотношение интенсивностей полос для различных минералов меняется в широких пределах. Полоса в слабом поле ($g=4,3$) приписывается ионам трехвалентного железа, замещающим Al^{3+} в октаэдрическом слое. Полоса в сильном поле ($g=2,1$) приписывается ионам Fe^{3+} в составе примесных оксидов железа или находящимся в обменном комплексе. Как показали наши эксперименты, интенсивность этой полосы в образцах монтмориллонита, насыщенного железом возрастает по сравнению с исходным. В спектрах каолинитов присутствуют те же полосы, что и у монтмориллонита. Отличительной особенностью каолинитов является наличие узкого сигнала, по параметрам близкого к сигналу свободных радикалов ($g=2,0$).

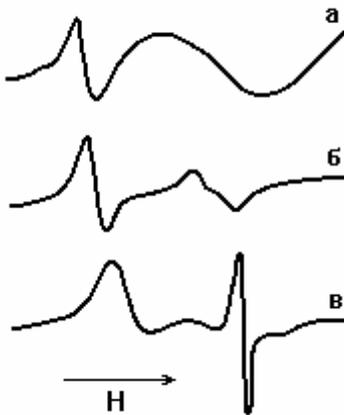


Рис. 2.10. ЭПР спектры некоторых силикатов: а - монтмориллонит, б - мусковит, в - каолинит.

Кроме перечисленных полос (2,1 и 4,3), в спектрах монтмориллонита обнаружена слабая полоса поглощения с $g \sim 7,6$. Исследование пленок монтмориллонита различных солевых форм (Ва, К в обменном состоянии) в воздушносухом и дегитратированном при 240^0 С состоянии показывает, что

величина этого сигнала ЭПР зависит от ориентации пленки, типа обменного катиона и состояния гидратации.

Исследование каолинита в виде порошка и ориентированной пленки исходных препаратов, подвергнутых нагреву до 400^0 С или облученных рентгеновскими лучами позволило установить особенности парамагнетизма этого минерала. Естественный каолинит дает спектры ЭПР в виде двух групп полос: в области $g \sim 4,3$ и $g \sim 2,1$. Полосы с $g \sim 2,1$ соответствуют нескольким типам парамагнитных центров: железо в структуре минерала, в обменном состоянии. Обнаружены центры, ответственные за узкий сигнал с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона. Изучение образцов после нагрева до температур 100, 200, 300, 400^0 С и после облучения рентгеновскими лучами позволили отнести этот узкий сигнал к стабильным свободным радикалам, которые возникают при химических и других воздействиях. Полоса при $g \sim 4,3$, положение которой не зависит от ориентации пленки каолинита в магнитном поле спектрометра, относится к ионам железа Fe^{3+} , находящимся в октаэдрах, смежных с октаэдрами, содержащими ионы Al^{3+} в соответствующем слое минерала. Два других типа ионов, ответственных за низкополевые сигналы, положение которых зависит от ориентации пленки в магнитном поле, занимают октаэдры, смежные с октаэдрами, в которых ионы Al^{3+} замещены на ионы других элементов.

2.2. ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ПОЧВ.

Наибольший интерес среди органического вещества почв представляют гуминовые и фульвокислоты. По составу гуминовые кислоты (ГК) - это органические кислоты, состоящие из углерода, азота, кислорода и водорода. Основной структуры ГК являются ароматические соединения типа фенолов и азотосодержащие соединения циклического и алифатического рядов, соединенные между собой мостиками из атомов кислорода, азота и более сложных атомарных группировок. Молекулы ГК содержат боковые радикалы, представленные гидроксилами, карбоксильными, метильными и другими группами атомов. Боковые радикалы определяют кислотные свойства и способность образовывать соединения типа солей - гуматы. Молекулы ГК имеют сложное губчатое строение с множеством микропор, чем и определяются их сорбционные свойства. Фульвокислоты (ФК) имеют более простое строение. Сетка ароматических соединений выражена слабее, чем в ГК, но имеется большое количество боковых радикалов [9]. Исходя из строения и магнетизма атомов и атомных группировок, входящих в их структуру, очищенные ГК и ФК должны обладать диамагнитными свойствами. Однако, в почве гумусовые вещества, как правило, содержат большое количество парамагнитных ионов (Fe, Mn и др.), а также свободные радикалы, которые также вносят вклад в парамагнетизм. В зависимости от

содержания парамагнитных ионов восприимчивость ГК и ФК изменяется от диамагнитной от $-0,48 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ до парамагнитной $12,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$.

Для изучения методом ЭПР гумусовых веществ и влияния на характер спектров предшествующих обработок (очисток) и содержания парамагнитных примесей нами были выделены препараты гуминовой кислоты (ГК) и фульвокислоты (ФК) из типичного мощного чернозема (Курская обл.) [10]. Препараты выделяли из образца почвы, взятого в слое 0-20 см по стандартной методике Форсита [9]. Щелочной раствор ГК подвергали переосаждению и очистке - центрифугирование, диализ, пропускание через колонку с катионитом КУ-23, осаждение минеральных коллоидов насыщенным раствором десятиводной соли сульфата натрия, центрифугирование, диализ.

ЭПР спектры изученных препаратов (рис. 2.11.) содержат три полосы поглощения. Одна полоса с g -фактором, равным 2,00, и малой шириной (полоса В); вторая с $g=2,1$ и шириной, лежащей в пределах 550-1600 Э (полоса Б); третья с $g=4,3$ и шириной 120-240 Э (полоса А). Линия В может быть отнесена к ЭПР сигналу свободного радикала (СР). Подтверждением этого служат величина g и малая ширина линии.

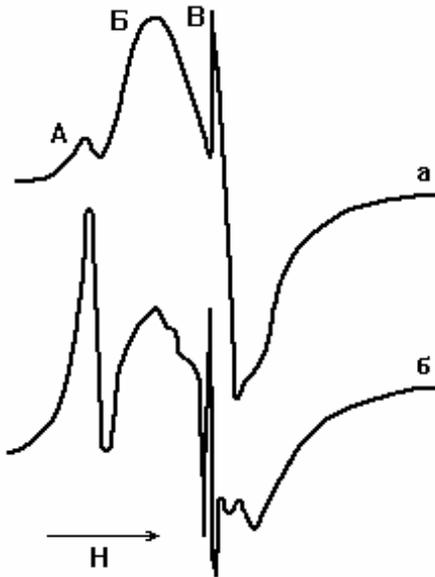


Рис. 2.11. ЭПР спектры гуминовой (а) и фульвокислоты (б).

Интенсивность линии I с $g=2,00$ и содержание Fe_2O_3 пропорциональны друг другу. Сигнал с $g=2,1$ (рис. 2.11, линия Б) соответствует железу, входящему в состав октаэдров комплексов железоорганических соединений, высокодисперсных оксидов и гидроксидов железа или гидратированных катионов. Концентрация ПМЦ, ответственных за появление полосы Б в

исходной ГК, выше соответствующей величины для неочищенной ФК. При очистках этих препаратов интенсивности этих линий, т.е. воздействия на препараты обеих обработок близки. По поводу линии с $g=4,3$ нет единого мнения. Чаще эту линию приписывают железу в тетраэдрическом окружении или сильноискаженном октаэдрическом окружении.

Представляет большой интерес и выяснение природы ПМЦ с $g=2,1$. В литературе имеются сведения, указывающие на то, что источником широких полос поглощения в спектрах ЭПР могут быть высокоупорядоченные органические структуры. Чтобы проверить это предположение, образец ГК обрабатывали перекисью водорода. Процедура обработки была следующая: образец 300 мг, помещенный в фарфоровую чашку, заливали 5-6 мл H_2O и выпаривали при температуре $90-95^0 C$; эту операцию повторяли более 15 раз. Спектр полученного вещества содержит только линию с $g=2,1$. Ширина сигнала заметно уменьшилась. Исчезновение линий А и В можно объяснить разложением органических комплексов содержащих Fe^{3+} . Факт исчезновения линии В указывает на принадлежность свободных радикалов к органическому веществу.

Для определения общего числа СР в относительных единицах вычисляли первые моменты кривых поглощения.

Концентрация свободных радикалов после обработки ГК катионитом уменьшается в 3 раза, тогда как после очистки сульфатом натрия она снижается лишь в 1,5 (табл. 2.2).

Таблица 2.2.

Данные ЭПР исследований ГК и ФК.

Образец	Fe ₂ O ₃ , %	Линия В g ₃ =2,00		Линия Б g ₂ =2,1		Линия А g ₁ =4,3		Первый момент
		I, %	ΔH _{1/2} , Э	I, %	ΔH _{1/2} , Э	I, %	ΔH _{1/2} , Э	
ГК без очистки	2,3	100	7	880	930	5,7	220	100
ГК после очистки на катионите	1,0	34	7	150	900	4,8	220	28
ГК после очистки сульфатом натрия	1,4	67	7	160	670	0,6	140	63
ФК без очистки	0,35	5	7	80	1300	0,6	120	8,3
ФК после очистки на катионите	0,16	4	7	18	550	1,3	240	7,8

Интенсивность линий В исходной ФК в 20 с лишним раз меньше интенсивности соответствующей линии необработанной ГК. Очистка ФК на катионите уменьшает интенсивность линии В не более чем на 20%. В обеих кислотах уменьшение концентрации свободных радикалов, по-видимому, обусловлено удалением части из них, связанных с относительно простыми

		%		%		%	
Исходная ГК	4,5	100	2,1	100	2,00	100	+7,7
Гидролизованная	-	-	2,1	16	2,00	810	+0,13
Обработанная НСИ							
+ HF и гидролиз	-	-	-	-	2,00	1075	-0,48
ГК+ Zn ²⁺ (КУ-2)	4,2	20	2,1	90	2,00	830	+5,7
ГК+ Zn ²⁺ (осажд.)	4,4	30	2,1	90	2,00	280	+7,4
ГК+ Cu ²⁺ (КУ-2)	4,5	20	2,2	160	2,00	40	+7,5
ГК+ Cu ²⁺ (осажд.)	-	-	2,2	310	2,00	60	+8,8
ГК+ Mn ²⁺ (КУ-2)	-	-	2,0	750	-	-	+23,2
ГК+ Mn ²⁺ (осажд.)	-	-	2,0	430	-	-	+15,1
ГК+ Fe ²⁺ (КУ-2)	4,5	5	2,1	120	2,00	94	+13,0
ГК+ Fe ²⁺ (осажд.)	4,5	60	2,1	110	2,00	89	+11,6
ГК+ Fe ³⁺ (КУ-2)	4,5	200	2,1	140	2,00	100	+10,0
ГК+ Fe ³⁺ (осажд.)	4,5	30	2,1	90	2,00	65	+11,3
ГК+ K ⁺ (тв)	4,6	200	2,2	130	2,00	150	+8,6
ГК+ Ca ²⁺ (тв)	4,6	100	2,1	120	2,00	180	+5,6
ГК+ Al ³⁺ (тв)	-	-	2,1	640	2,00	240	+6,6
ГК+ Cu ²⁺ (тв)	-	-	-	-	2,00	130	+9,9
ГК+ Co ²⁺ (тв)	4,6	140	2,2	980	2,00	100	+8,1
ГК+ Mn ²⁺ (тв)	-	-	2,0	660	2,00	80	+27,0
ГК+ Fe ²⁺ (тв)	4,6	100	2,1	820	2,00	70	+12,8

После взаимодействия ГК с диамагнитными катионами Zn²⁺ и Cu²⁺ произошло снижение χ и уменьшение интенсивности сигнала с $g=4,5$ по сравнению с исходной ГК, что можно объяснить вытеснением железа из ГК. Образец ГК-Zn²⁺ (КУ-2) имел интенсивность сигнала с $g=2,00$ в 8 раз, а образец ГК-Zn²⁺ (осажд.) в 3 раза большую, чем исходная ГК. Причем, на большее вытеснение железа в первом случае указывают и значения χ . Сужение линии с $g=2,00$ также может указывать на удаление парамагнитных ионов, которые уширяют сигнал. Такие выводы подтверждаются и значениями χ (табл. 2.3). Симметричная линия с $g=2,2$ является сигналом Cu²⁺ в искаженном октаэдре. Интенсивность полосы поглощения СР снизилась по сравнению с исходным препаратом на 60 и 40% у ГК-Cu²⁺ (КУ-2) и ГК-Cu²⁺ (осажд.) соответственно. Введение катиона Mn²⁺ в ГК полностью погасило сигналы $g=4,5$ и $g=2,0$.

Введение Fe²⁺ в ГК практически не изменило ширины линии с $g=4,5$, а интенсивность сигнала уменьшилась. Сигнал с $g=2,1$ в препарате ГК-Fe²⁺ несколько возрос по сравнению с исходной ГК, интенсивность сигнала СР после взаимодействия ГК с Fe²⁺ снизилась.

Введение Fe^{3+} в ГК вызвало увеличение интенсивности сигнала с $g=4,5$ в 2 раза в случае ГК- Fe^{3+} (КУ-2) и уменьшение приблизительно в 3 раза при получении ГК- Fe^{3+} (осажд.). При получении ГК- Fe^{3+} (осажд.) произошло уменьшение интенсивности сигнала СР на 35%.

С целью изучения влияния заряда диамагнитных катионов на интенсивность сигнала СР свежесажденную при $\text{pH}=1,5$ ГК обрабатывали 0,2N растворами хлоридов калия, кальция и алюминия. Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что с возрастанием заряда диамагнитных катионов интенсивность линий СР после обработки увеличивается.

В заключение отметим, что гидролиз в кислой среде приводит к удалению железа из ГК и значительному увеличению интенсивности узкого синглетного сигнала с $g=2,00$. Парамагнитные катионы гасят сигнал СР ГК, а диамагнитные катионы в ГК приводят к возрастанию сигнала СР, причем с ростом заряда катиона происходит увеличение интенсивности сигнала. Парамагнитная восприимчивость ГК практически полностью определяется наличием парамагнитных катионов и особенно железа.

2.3. ОКСИДЫ И ГИДРОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА.

Среди простых оксидов железа для магнетизма почв и пород определенный интерес представляет иоцит или, как его чаще называют, вюстит (FeO). По мнению многих авторов это предшественник сильномагнитного минерала магнетита. Он серого цвета, имеет кристаллическую структуру типа NaCl (кубическая) и проявляет ферримагнитные свойства (таблица 2.1) с $T_C=75^0 \text{C}$. Образует твердые растворы с MgO , который является диамагнетиком. Промежуточные члены ряда FeO-MgO также как и вюстит ферримагнитны, но температура T_C снижается с ростом содержания Mg в минерале. В почвах и породах вюстит обычно имеет нестехиометрический состав и устойчив в пределах $\text{Fe}_{0,95}\text{O} - \text{Fe}_{0,89}\text{O}$. Именно нестехиометричность и является причиной его ферримагнетизма. При комнатной температуре вюстит парамагнитен. На рис. 2.12 показаны зависимости магнитных параметров вюстита от его стехиометричности [12].

При $T_S=-183^0 \text{C}$ во вюстите происходит структурный фазовый переход и кубическая гранецентрированная решетка превращается в ромбоэдрическую. При этом изменяются и его магнитные свойства.

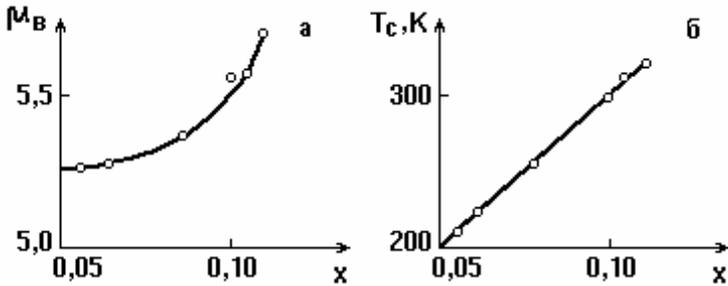


Рис. 2.12. Зависимость эффективного магнитного момента и температуры Кюри от стехиометричности вюститита.

Мессбауэровские спектры вюститита при комнатной температуре представляют собой синглет (или дублет с чрезвычайно малым ИС и КР). Вюститит в почвах и породах довольно редок.

Гораздо большее распространение в почвах и породах имеет магнетит ($\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), который имеет кристаллическую структуру обращенной шпинели (рис. 2.13). Его катионное распределение имеет вид: $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_{32}$. Магнетит имеет черный цвет и максимальную среди оксидов железа восприимчивость и намагниченность (табл. 2.1). Магнитные свойства магнетита, как и других ферритов определяются косвенным обменным взаимодействием ионов железа, находящихся в октаэдрических (В-позиции) и тетраэдрических позициях (А-позиции). Октаэдрических позиций в стехиометрическом магнетите в два раза больше, чем тетраэдрических. Магнитный момент молекулы магнетита равен $4\mu_{\text{B}}$ (теоретический).

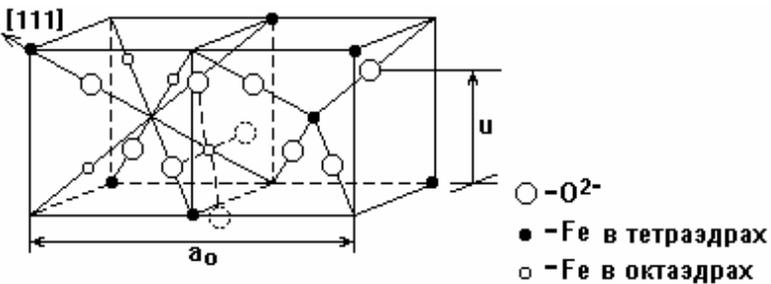


Рис. 2.13. Фрагмент кристаллической структуры типа шпинели.

По экспериментальным данным он составляет $4,06 - 4,10 \mu_{\text{B}}$ [12]. На термомангнитных кривых чистого стехиометричного магнетита отмечается два характерных участка (рис. 2.14). По предположению Е. Вервея, впервые

обнаружившего максимум в области $T_V = -150^{\circ}\text{C}$, в магнетите наблюдается структурный фазовый переход.

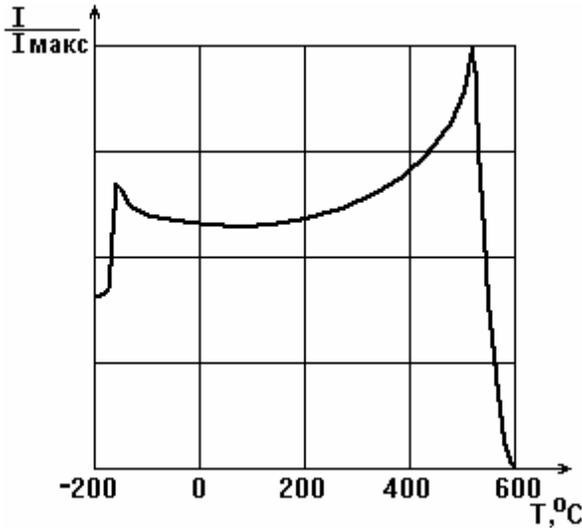


Рис. 2.14. Термомагнитная кривая магнетита.

Выше этой точки Вервея T_V , ионы располагаются статистически. При температуре выше T_V и близких к комнатной в мессбауэровских спектрах выделяют два секстета (табл. 2.4) интенсивности которых относятся как 2:1 (октаэдрические : тетраэдрические). Переход при $T \sim 150^{\circ}\text{C}$ - фазовый переход второго рода. В точке электронного упорядочения наблюдается скачок электропроводности, аномалия теплоемкости; константы магнитной анизотропии переходят через нуль и меняют знак, что приводит к возникновению максимума намагниченности на термомагнитной кривой. При $T = 580^{\circ}\text{C}$ на термомагнитной кривой магнетита фиксируется другой характерный участок, связанный с превращением ферромагнетик-парамагнетик при температуре Кюри. При изменениях в слабых магнитных полях перед падением намагниченности отмечается ее резкое возрастание (эффект Гопкинсона), обусловленное стремлением к нулю констант магнитной кристаллографической анизотропии и магнитострикции.

Магнитные свойства магнетита достаточно хорошо изучены [табл. 2.1]. Удельная намагниченность насыщения магнетита-92 Гс $\text{см}^3/\text{г}$ при $T = 300\text{ K}$. Константы магнитной анизотропии при 20°C равны: $K_1 = -120 \cdot 10^2 \text{ Дж}/\text{м}^3$ и $K_2 = -280 \cdot 10^2 \text{ Дж}/\text{м}^3$. Критические размеры доменов магнетита 0,01-0,1 мкм (SP-SD); 10-20 мкм (PSD-MD) [12]. Присутствие в горных породах однодоменных зерен магнетита обеспечивает их стабильную термоостаточную намагниченность I_T .

Таблица 2.4.

Параметры мессбауэровских спектров оксидов и гидроксидов железа.

Образец	T, К	$H_{\text{эфф}}$, кЭ	ИС, мм/с	КР, мм/с	Фазовые переходы
ферригидрит	4	465 - 500	-	-	$T_N = 4 \div 10$ К
α -FeOOH	258	384	0,70	-0,30	$T_N = 393$ К
	78	500	0,70	-0,30	
	4	504	0,70	-0,30	
β -FeOOH	300	-	0,74	0,95	$T_N = 290$ К
	135	430	0,73	-	
		473	0,71	0,90	
	4	482	0,70	0,30	
γ -FeOOH	289	-	0,65	0,55	$T_N = 77$ К
	78	-	0,77	0,62	
	4	460	-	0,1	
δ -FeOOH	300	420	0,61	-	$T_C = 450$ К
	80	530	0,90	0,47	
	4	535	-	-	
α -Fe ₂ O ₃	298	518	0,74	-0,21	$T_N = 948$ К $T_M = 253$ К
	78	542	-	0,34	
	4	545	-	-	
γ -Fe ₂ O ₃	298	499	0,37	0,02	$T_C = 948$ К
	78	527	0,46	-	
Fe ₃ O ₄	300	507	0,059	0,005	$T_C = 851$ К $T_V = 120$ К
	77	515	-	-	

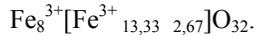
*ИС относительно нитропруссид натрия

Вторичные магнитные характеристики магнетита, как и других природных ферромагнетиков, существенно зависят от характера его доменной структуры. Последняя в значительной степени определяется размером частиц в реальных образцах магнетита. Наибольшие значения I_{rs} , I_{rs}/I_s и наименьшие k_0 , свойственны однодоменным зернам. Величины этих параметров однако варьируют для образцов с близкими размерами зерен, т.к. распределение различного рода дефектов, внутренних напряжений и другие факторы реального кристаллического состояния осложняют зависимости вторичных магнитных характеристик от размера частиц.

Магнетит обычно содержит разнообразные элементы-примеси, некоторые из них входят изоморфно в его структуру (Mg, Mn, Ti, V, Cr, Al, Zn, Ni, Co и др.). Отмечается некоторая геохимическая специализация элементов-примесей в магнетитах из пород различного состава и генезиса [12]. В природе очень часто магнетит представляет собой важную составляющую твердых растворов, образуя изоморфные ряды и серии твердых растворов с

минералами со структурой типа шпинели (магнезиоферритом, маггемитом, якобситом, хромитом и др.).

Маггемит γ (Fe_2O_3)- кубическая модификация окиси железа образуется в процессе окисления магнетита и других ферришпинелей, а также при термической диссоциации лепидокрокита γ - FeOON и сидерита FeCO_3 . Структура этого минерала относится к типу шпинели, в которой часть катионных позиций вакантна. Катионное распределение для маггемита с упорядочением вакансий и ионов Fe^{3+} в В-подрешетке (порядок 1:5) может быть записано в виде:



Магнитный момент при этом для структурно-формульной единицы маггемита, согласно теории Л. Нееля, равен:

$$M_S = \sum M_B - \sum M_A = (13,33 - 8) \cdot 5 = 26,55 \mu_B,$$

т.е. на один ион железа приходится магнитный момент 1,25 μ_B . Известно, что в "дефектных" структурах с повышением температуры ионы перемещаются по вакансиям, причем это перераспределение носит диффузионный характер. Тогда магнитный момент маггемита будет тем больше, чем дальше "зашло" превращение "порядок-беспорядок".

Маггемит термически неустойчив. При температурах выше 220-300⁰С подвергается необратимому переходу в гематит. Переход " γ - α " относится к фазовым переходам 1 рода. По этой причине получить значение температуры Кюри маггемита непосредственным измерением невозможно. Величина $T_C = 675^0\text{C}$ получена для образцов маггемита, стабилизированных крупными ионами лития и натрия. Термомагнитная диагностика маггемита основана на его термической неустойчивости. На рис. 2.15 приведены термомагнитные кривые маггемитизированных магнетитов. Кроме превращения ферримагнетик-парамагнетик при температурах Кюри $T_{C1} = 565^0\text{C}$ и $T_{C2} = 570^0\text{C}$, на кривых отмечаются дополнительные характерные участки. Первый из них обусловлен разупорядочением катионов и вакансий В-подрешетки, второй - их перераспределением между подрешетками, третий - " γ - α " - переходом. Первые два участка присущи только упорядоченному (низкотемпературному) маггемиту, а третий - всем природным образцам маггемита. В почвах и породах возможно образование промежуточных членов ряда γ - Fe_2O_3 - Fe_3O_4 . Температуры Кюри подобных образцов должны лежать в промежутке 580-675⁰ С (между значениями T_C магнетита и маггемита). Магнетиты с дефицитом Fe^{2+} широко распространены в магнетитовых лавах древнечетвертичного вулкана Лако (Чили), в кимберлитах Якутии и других породах и почвах. При этом, наряду с промежуточными членами ряда магнетит-маггемит, наблюдаются самостоятельные выделения фазы маггемита.

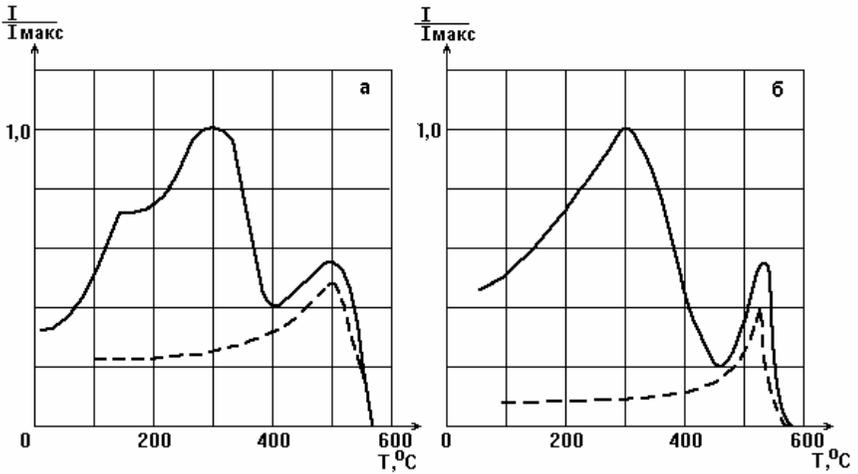


Рис. 2.15. Термомагнитные кривые магнетизированных магнетитов из Красноярского месторождения (а) и кимберлитовой трубки Удачная (б).

В почвах магнетит и маггемит могут быть первичными минералами, унаследованными от материнской породы. В ходе процесса почвообразования при некоторых условиях (щелочная реакция, присутствие закисного железа в виде FeCO_3 , $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ и др.) синтезируется новообразованный мелкодисперсный магнетит [13], который в дальнейшем может перейти в маггемит. Маггемит встречается во многих почвах тропического и субтропического поясов, а также в почвах умеренного климата. Придает почвам бурый цвет.

Мессбауэровские спектры магнетита и маггемита и некоторых других соединений железа показаны на рисунке 2.16.

Среди простых оксидов железа в почве наиболее распространен гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), имеющий структуру корунда. Ионы Fe^{3+} занимают $2/3$ октаэдрических позиций в гексагональной плотнейшей упаковке ионов кислорода. Гематит является весьма распространенным минералом и встречается в почвах, горных породах и рудах различного генезиса. В некоторых железорудных месторождениях гематит является основным компонентом руд. Встречается также в пегматитах, гидротермальных месторождениях и в зоне окисления. Описаны многочисленные находки этого минерала в продуктах вулканической деятельности. От ассоциирующих с ним магнетита и ильменита гематит макроскопически отличается вишневым цветом черты, более высокой отражательной способностью и по магнитным свойствам. Придает почвам красный цвет.

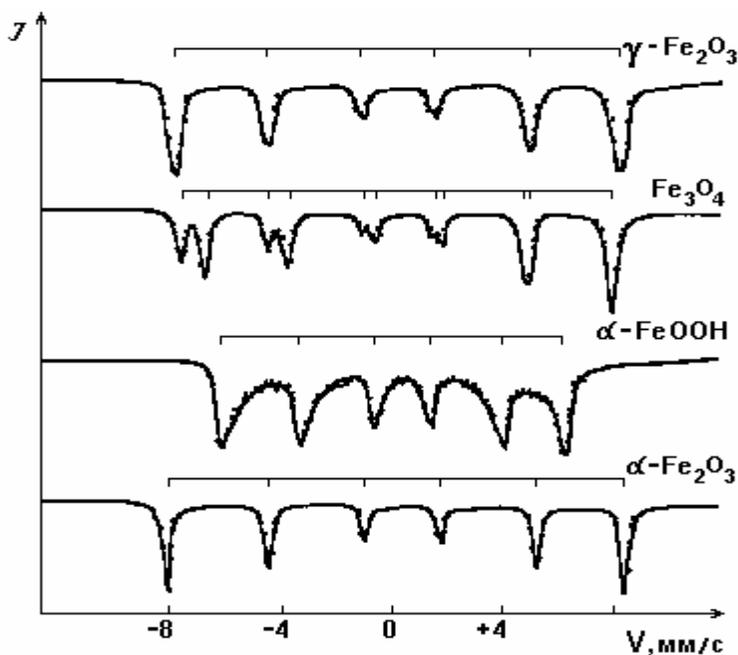


Рис. 2.16. Мессбауэровские спектры магнетита, маггемита, гематита и гетита при $T=300$ К.

Магнитное упорядочение в гематите α - Fe_2O_3 сложное. Некоторые из его магнитных параметров представлены в таблице 2.1. Катион-катионные взаимодействия носят антиферромагнитный характер. В температурном интервале $-20^\circ\text{C} < T < 675^\circ\text{C}$ гематит обнаруживает слабый ферромагнетизм обусловленный неколлинеарным расположением магнитных моментов подрешеток. По данным магнитных и нейтронографических исследований в этом интервале магнитные моменты ионов Fe^{3+} направлены перпендикулярно ромбоэдрической оси в структуре гематита, а при температурах ниже -20°C моменты поворачиваются вдоль оси (переход Морина, T_M). При температуре $T_N = 675^\circ\text{C} - 680^\circ\text{C}$ гематит переходит из слабого ферромагнитного в парамагнитное состояние. Гематит обладает спонтанной намагниченностью. Ему свойственно сильная одноосная анизотропия. Переход Морина является точкой, в которой анизотропия равна нулю, т.е. изотропной точкой.

Значение T_M по данным магнитных измерений и МС смещается в сторону более низких температур с добавлением в структуру гематита других ионов (Al^{3+} , Ti^{4+}) [12,14]. Судя по экспериментальным данным, наибольшее смещение вызывает примесь титана: приблизительно на 20° при добавке 0,085% Ti. Однако, сдвиг T_M в область низких температур может быть

обусловлен и уменьшением размеров частиц гематита. При уменьшении размера до 0,018 мкм перехода Морина не наблюдается.

Размеры доменов, как для синтезированных, так и для природных образцов гематита, колеблются в широких пределах (0,0275-15 мкм) [15]. Это объясняется специфическими особенностями структуры, состава и морфологии гематита (присутствие изоморфных и механических примесей, различного рода дефектов и пр.). Мелким частицам гематита (0,01-0,03 мкм) свойственны высокая магнитная анизотропия ($K=1,53 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^6$ Дж/м³). Природа анизотропии таких частиц связывается с поверхностным эффектом и искажением кристаллической решетки, что ассоциируется с магнитострикционной анизотропией. Тонкозернистые порошки гематита характеризуются высокими величинами коэрцитивности (H_{CR} до 9 кЭ). Для крупнозернистых образцов (размер зерен до нескольких мм) величины H_{CR} обычно не превышают 10 Э. Предполагается, что высокая коэрцитивность гематита связана с анизотропией магнитострикционного происхождения, т.е. обусловлена наличием внутренних напряжений [16].

Магнитная восприимчивость гематита обнаруживает закономерное изменение в зависимости от размера его зерен (рис. 2.17).

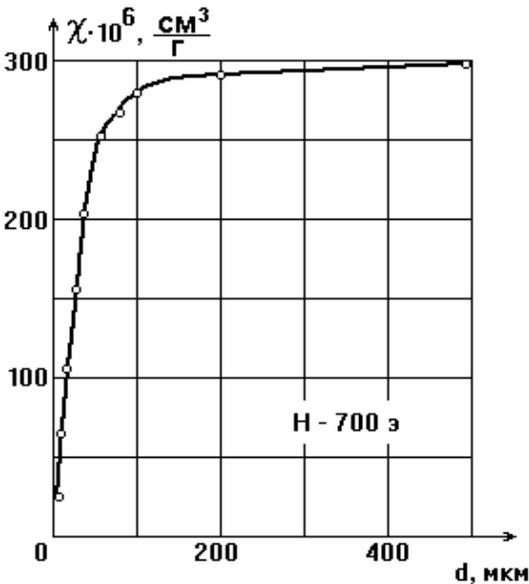


Рис. 2.17. Зависимость удельной магнитной восприимчивости гематита от размера его частиц.

Важнейшие для почвоведения гидроксиды относятся к двум структурным типам: с кристаллической структурой типа диаспора (гетит) и структурой типа бемита (лепидокрокит). Гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$) и лепидокрокит ($\gamma\text{-FeOOH}$) являются наиболее распространенными в природе полиморфными модификациями

FeOОН. Известны также β - (акаганеит) и σ - модификации (ферроксицит) - FeOОН. Однако они встречаются в почвах и породах крайне редко.

В структуре гетита ионы Fe^{3+} занимают половину октаэдрических пустот, образованных плотноупакованными ионами O^{2-} (или группы OH^-) в гексагональной упаковке. Высокое значение параметра элементарной ячейки v_0 предопределяет игольчатую форму кристаллов гетита.

Гетит по данным нейтронографических исследований, мессбауэровской спектроскопии, и магнитных измерений представляет собой антиферромагнетик с температурой Нееля $T_N=120^0$ С (табл. 2.1). У подавляющего большинства изученных образцов гетита (искусственных и природных) установлено наличие анизотропного слабого ферримагнетизма параллельно кристаллографической оси с. Величина T_N уменьшается при вхождении в структуру α -FeOОН изоморфной примеси Al^{3+} или других диамагнитных ионов, а также при уменьшении размеров частиц гетита. Считается, что на ферримагнитные свойства гетита существенно влияют дефекты кристаллической решетки минерала. Крупнокристаллические образцы с размером зерен > 10 мкм характеризуются остаточной намагниченностью, близкой к нулю и величиной коэрцитивности $H_{CR} < 50$ Э, т.е. подобные образцы по магнитным свойствам могут быть отнесены к антиферромагнетикам. При размере зерен $d \sim 0,1$ мкм гетиту свойственна определенная, хотя и небольшая, остаточная намагниченность и повышенная величина $H_{CR} \sim 250$ Э.

Изучение природных и синтезированных образцов α -FeOОН методом мессбауэровской спектроскопии позволило выявить четыре магнитные подрешетки, наличие которых обусловлено ассиметричным расположением ионов водорода по отношению к двум кислородным ионам. Секстеты в спектре разрешены плохо и характеризуются средним Нэфф. Величина внутреннего эффективного магнитного поля на ионах Fe^{3+} у гетита ниже (365-384 кЭ при комнатной температуре), чем соответствующие параметры важнейших для ферримагнетизма минералов (табл. 2.4).

Фазовые превращения гетита, фиксируемые при нагреве образцов связаны с дегидратацией этого соединения. После завершения процесса удаления воды образуется гематит с неупорядоченной кристаллической структурой. Образование гематита начинается при температуре $\sim 200^0$ С, а при 300^0 С формируется гематит с упорядоченной кристаллической структурой. При протекании реакции дегидратации в условиях ограниченного доступа кислорода возможно частичное восстановление образующегося гематита до магнетита [18].

Лепидокрокит γ -FeOОН часто встречается в ассоциации с гетитом и другими гидроксидами железа в зоне окисления железорудных месторождений, а также во многих почвах. В кристаллической структуре

лепидокрокита попарно чередующиеся слои O_2 - и OH^- образуют плотнейшую кубическую упаковку, ионы Fe^{3+} в которой расположены послыно в несколько искаженных октаэдрических пустотах. Возникающие при этом "пачки" связаны между собой слабыми связями, обуславливая слоистую структуру минерала и приводя к пластинчатой форме кристаллов.

Магнитные свойства лепидокрокита изучены недостаточно. Однако показано, что лепидокрокит относится к антиферромагнетикам (табл. 2.1). При термической диссоциации лепидокрокита в температурном интервале 150-250⁰ С образуется маггемит. При этом процессе отмечается падение коэрцитивности и резкий рост намагниченности I_s (рис. 2.18), относительно исходного состояния образца.

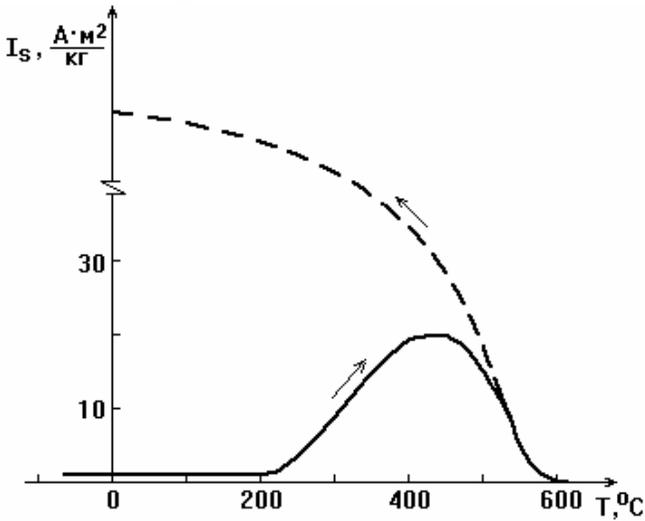


Рис. 2.18. Термомагнитная кривая лепидокрокита (сплошная линия - нагрев исходного образца, пунктирная - охлаждение).

В температурном интервале 250-300⁰ С имеют место два процесса - образование маггемита и начальная стадия преобразования последнего в гематит. На следующей стадии термообработки 300-500⁰ С интенсивно осуществляется " γ - α " - переход. Процесс преобразования маггемита в гематит на воздухе завершается при температуре 500⁰ С. Однако температурные точки стадийности реакций дегидратации лепидокрокита в значительной степени зависят от окислительно-восстановительных условий среды, в которой осуществляется нагрев образца, от скорости нагрева и многих других причин.

2.4. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНОВ И МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРА.

Магнитные исследования тонкодисперсных систем природных силикатов разной природы проведенные в [19] показали, что между минеральными частицами возникают связи магнитного характера. Магнитные эффекты в таких тонкодисперсных системах могут быть связаны с наличием на поверхности частиц силикатных минералов тонких (0,05-0,8 мкм) пленок оксидов и гидроксидов железа. Такие магнитные пленки обычно намагничены в плоскости пленки. Если пленка адсорбирована на базальной плоскости глинистой частицы, то вся частица обладает магнитным моментом, который реагирует на внешнее магнитное поле и частицы ориентируются. Это явление и было обнаружено экспериментально. Намагниченность глинистых частиц в базальных плоскостях однако может быть обусловлена и обменным взаимодействием ионов железа в структуре силикатов. Магнитные свойства железа и его соединений на поверхности дисперсных частиц изучают разными методами. Однако, методы ЭПР и ЯМР неинформативны из-за уширения линий в спектрах поглощения вследствие взаимодействия резонирующего ядра или электронной оболочки с окружающими парамагнитными ионами. При измерении намагниченности и восприимчивости получаемая информация носит интегральный характер и трудно поддается интерпретации. Наиболее перспективным оказывается метод ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГРС, мессбауэровской).

2.4.1. ОСАЖДЕНИЕ ГИДРОКСИДОВ ИЗ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ.

Мессбауэровские исследования минералов в воздушно-сухом состоянии показали прочную связь ионов железа с поверхностью глинистых минералов [20, 21]. Увлажнение образцов вызывало уменьшение резонансного поглощения γ -квантов. Несмотря на то, что уменьшение поглощения в образцах минералов с обменным железом с точки зрения теории может быть объяснено с помощью двух различных динамических эффектов: отдиссоциацией обменных катионов и колебанием частиц минералов вместе с катионами железа, экспериментальные результаты позволяют выбрать наиболее вероятный механизм. Подтверждением того, что уменьшение эффекта по мере увлажнения связано с отдиссоциацией гидратированных катионов могут служить результаты работы [22], в которой описывается поведение катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} на монтмориллоните, спрессованном в таблетку под давлением 5 кг/см². При увлажнении такой таблетки отдельные частицы минерала не могут колебаться и уменьшение эффекта можно объяснить только возрастанием амплитуды колебаний атомов на поверхности частиц.

Для получения достоверных данных о поверхностном железе необходимо соблюдение правил подготовки образцов. Так, например, чтобы исключить межатомные взаимодействия и их влияние на спектры ЯГР следует проводить осаждение соединений при определенных соотношениях концентраций ионов (например, железа и хлора при адсорбции из растворов FeCl_2 , FeCl_3) и pH, обеспечивающих поатомное распределение железа на поверхности минералов. И, наоборот, при изучении взаимодействия частиц оксидов или гидроксидов с минералами необходимы условия, при которых происходила бы их кристаллизация на поверхности. Условия подготовки таких образцов изучены недостаточно. В силу отмеченных выше свойств ЯГРС играет большую роль при разработке методик подготовки образцов для изучения поверхностных явлений.

При осаждении ионов Fe^{3+} на поверхность частиц монтмориллонита при разных концентрациях железа в исходном растворе получено три формы поверхностного железа различающихся по магнитным свойствам [23]. При низкой концентрации образовывалась ионная форма железа, в которой ионы железа случайным образом распределялись по поверхности пакета. Как показали мессбауэровская спектроскопия и магнитные измерения эта форма железа обладает парамагнетизмом. Вторая форма (димеры) образуется при более высоких концентрациях. Для этой формы характерно группирование поверхностных ионов железа в димерные комплексы. Квантово-механические расчеты обменного интеграла приводят к тому, что взаимодействие ионов в димерах носит антиферромагнитный характер. Наконец, третья форма - кластеры, которые содержат большое количество ионов и являются предвестниками структуры гидроксида железа на поверхности глинистой частицы. Как показали температурные магнитные измерения, здесь взаимодействия также носят антиферромагнитный характер. При дальнейшем увеличении концентрации ионов железа в растворе образуются частицы гидроксида как на поверхности, так и не связанные с ней.

Катионы Fe^{3+} осажденные на монтмориллоните в области средних концентраций при $T < 140$ К дают спектры в виде суперпозиции двух дублетов: А и В (рис. 2.19). Дублет А с $\text{IS} = 0,70$ мм/с и $\text{KP} = 0,68$ мм/с может быть отнесен к кластерному железу или частицам гидроксидов в суперпарамагнитном состоянии. Дублет В имеет $\text{IS} = 0,80$ мм/с, $\text{KP} = 1,65$ мм/с, он обусловлен поверхностными ионами, которые при комнатной температуре в воздушно-сухом состоянии слабо связаны с кристаллом монтмориллонита. При удалении гидратной оболочки дублет В полностью исчезает. При изучении поведения поверхностного железа на монтмориллоните было обнаружено превращение трехвалентного железа в двухвалентное при действии слабых давлений. Дублет В после сдавливания препарата в пастообразном состоянии при давлении менее 5 кг/см^2 частично разрушается. Атомы из состояния В переходят в новое, характерное для двухвалентного

железа (дублет С с параметрами ИС=1,65 мм/с и КР=3,25 мм/с). Количество атомов В, переходящих в состояние С, возрастает с увеличением числа сдавливаний. Часть железа из формы В переходит в состояние А. При сдавливании препарата в воздушно-сухом состоянии форма В целиком переходит в форму А, валентность железа остается неизменной. При повышении Т от 140 К до комнатной температуры дублет двухвалентного железа сильно уширяется при слабо меняющейся вероятности, что можно объяснить диффузией катионов Fe^{2+} . Таким образом, установлено, что поведение адсорбированных атомов на гидрофильной поверхности определяется свойствами тонких пленок воды и валентностью обменных катионов [22]. При дальнейшем изучении этого явления было установлено, что переходы $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ обусловлены рядом электрокинетических явлений, возникающих в слоистых силикатах [23].

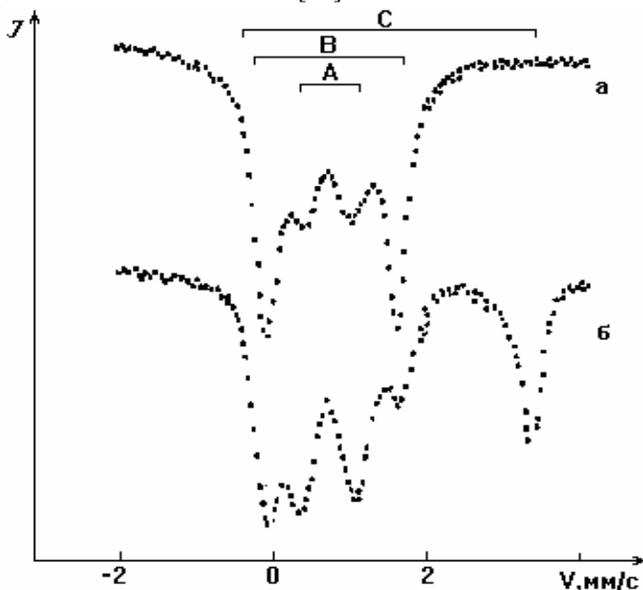


Рис. 2.19. Мессбауэровские спектры монтмориллонита с поверхностным железом (Fe^{57}) до (а) и после (б) сдавливания при $T=140$ К.

МС дает существенно новую информацию не только при изучении взаимодействия: твердое тело - катион. Он оказался плодотворным при исследовании процессов образования гидроксидов железа в присутствии глинистых минералов и органического вещества почв.

Спектры ЯГР свежесоаженных образцов (без дисперсной фазы) полученных в буферном растворе представляют собой дублеты с шириной линии $\Gamma=0,51$ мм/с, ИС=0,58 мм/с и КР=0,70 мм/с [24]. Слабая зависимость

магнитной восприимчивости от поля свидетельствуют о суперпарамагнитном состоянии полученных оксидов и гидроксидов железа. Старение свободноосажденных препаратов приводит к появлению в спектре СТС, которая при pH от 4 до 10 соответствует $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а при pH=12 - $\alpha\text{-FeOOH}$. Сверхтонкая структура соответствует частицам с размером более 9 нм для гематита и более 12 нм для гетита. Вклад в дублет вызывают более мелкие частицы в суперпарамагнитном состоянии. По соотношению площадей дублета и секстета можно оценить скорость образования крупнокристаллических частиц гидроксидов. Так, через двое суток старения при 80°C крупные частицы составляли 75-79% всего железа в образце при pH>8 и 38% для препарата, приготовленного при pH=4. Через десять дней старения все соединения железа представлены крупными кристаллами.

ЯГР спектр исходного образца каолинита представляет собой дублет с ИС=0,58 мм/с, КР=0,51 мм/с и шириной линии $\Gamma=0,65$ мм/с. Это дублет от железа, входящего в структуру силиката. Старение гидроксидов, осажденных с каолинитом, приводит к уменьшению квадрупольного расщепления. СТС при этом не появляется. Отчетливая сверхтонкая структура $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наблюдается только в образце с большим содержанием ионов железа в растворе ($V_{\text{FeCl}_3}/m_{\text{каоил}} = 300$ мл/г), когда все ионообменные места заполнены и происходит свободная кристаллизация оксида.

При осаждение соединений железа в присутствии гуминовой кислоты для изучения ее влияния на кристаллизацию гидроксидов и оксидов обнаружены те же тенденции. Для получения препаратов соосажденных ГК и гидроксидов железа отношение количества железа в растворе к содержанию гуминовой кислоты было взято близкое к почвенному (от 0,5 до 50). Параметры спектров ЯГР свежееосажденных гидроксидов в присутствии ГК идентичны параметрам гидроксидов с каолинитом. После выдерживания осадков в маточном растворе до 7 и более суток при 80° в препаратах крупные частицы не возникали. При увеличении отношения $M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} / m_{\text{ГК}}$ в спектрах появляется СТС с параметрами гематита. Увеличение времени старения таких препаратов сопровождается ростом количества крупных кристаллов гематита. По величине ИС и КР центральный дублет спектров подобен дублету суперпарамагнитных частиц.

Таким образом, дисперсная фаза, органическое вещество почв препятствуют образованию крупных частиц оксидов и гидроксидов, если концентрация железа в растворе низка и ионообменные центры (ИОЦ) не заполнены. При дальнейшем росте концентрации железа дисперсные частицы, с заполненными обменными центрами, препятствуют образованию крупных частиц оксидов и гидроксидов из-за ограничения диффузии ионов железа при кристаллизации. Результаты модельных экспериментов хорошо согласуются с фактом нахождения основной массы железа в подавляющем

большинстве почв в виде оксидов и гидроксидов с размером частиц менее 12 нм (почвы тундровой, таежной, лесостепной, степной и других зон). Более крупные частицы обнаружены в ферралитных почвах субтропического и тропического поясов, где осаждение гидроксидов и оксидов происходит при высоких концентрациях железа в растворе [25,26].

2.4.2. СООСАЖДЕНИЕ ГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ.

Присутствие диамагнитных ионов в структуре магнитоупорядоченных минералов железа изменяет их магнитные свойства и сказывается на магнетизме почв. Наличие в почвенном растворе алюминия приводит к образованию Al-замещенных форм соединений железа, благодаря высокой склонности иона Al^{3+} к изоморфным замещениям. Для идентификации таких соединений в почвах мы провели исследование препаратов, полученных совместным осаждением гидроксидов из растворов хлоридов железа и алюминия [25].

Были приготовлены две серии образцов при различном соотношении объемов растворов хлоридов алюминия и железа. Первая серия - свежеприготовленные гидроксиды $FeOОН$ и $AlOОН$, полученные смещением 1N растворов хлоридов Fe^{3+} и Al^{3+} при соотношении объемов: 100/0 (образец 100), 95/5 (95), 90/10 (90), 80/20 (80), 50/50 (50), 10/90 (10), 5/95 (5), 0/100 (0). Смесь растворов осаждалась раствором $NaOH$ при $pH=8$. Вторая серия - аналогичные осадки, выдержанные в маточном растворе при $80^{\circ}C$ в течение 60 часов.

Спектры ЯГР свежесаженных препаратов представляют собой дублет с параметрами $ИС=0,60$ мм/с, $KР=0,73$ мм/с, $\Gamma=0,55$ мм/с, который плохо описывается лоренцевской формой кривой поглотителя. Слабая зависимость χ от величины внешнего магнитного поля указывает на то, что железосодержащие препараты находятся в суперпарамагнитном состоянии. χ изменяется нелинейно от $2,7 \cdot 10^{-6}$ до $87 \cdot 10^{-6}$ см³/г ростом содержания железа в растворе (рис. 2.20). Гидроксид алюминия диамагнитен и его $\chi=-0,39 \cdot 10^{-6}$ см³/г. В области малых концентраций железа χ возрастает слабо. Наибольшая скорость роста χ в пределах 80-100%. Последнее указывает на то, что даже малые примеси алюминия в матрице гидроксида железа снижают его магнитные параметры. Спектры ЯГР состаренных препаратов 100 и 95 при $T=300$ К представляют собой суперпозицию секстета $\alpha-Fe_2O_3$ и дублета. Остальные препараты представлены суперпарамагнитными дублетами.

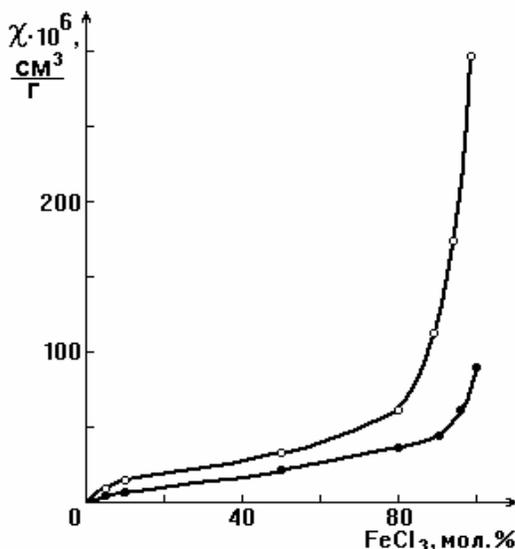


Рис. 2.21. Зависимость магнитной восприимчивости препаратов соосаждения гидроксидов Fe и Al от концентрации FeCl₃ в растворе.

Магнитная восприимчивость всех состаренных препаратов увеличена по сравнению со свежесаживаемыми, кроме препарата О. Увеличение может быть обусловлено небольшим количеством маггемита, который мог образоваться при старении из γ -гидроксида железа, образовавшегося в растворе наряду с другими гидроксидами.

Прокаливание образцов до 1000°C приводит к появлению СТС в спектрах ЯГР только у препаратов 95 и 100, причем в первом сохраняется небольшой дублет. Возможно присутствие алюминия в виде отдельных фаз оксидов также препятствует росту частиц гематита при дегидратации геля. Другой причиной этого явления может быть замещение части атомов железа на алюминий в кристаллической решетке гематита. Частицы такого Al-замещенного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, несмотря на укрупнение при отжиге, будут давать вклад в дублет ЯГР спектра.

2.5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ СОСТОЯНИЙ ЖЕЛЕЗА В ПОЧВЕ.

Как было показано в предыдущих разделах, магнитные свойства оксидов и гидроксидов железа с разными магнитными структурами существенно различаются. Превращения одной твердой фазы в другие в почвенном

образце могут резко изменить его магнитные свойства. Аналогичный результат можно получить изменяя температуру образца во время эксперимента. В этом случае магнитные фазовые переходы в одной структурной модификации также приводят к существенному изменению магнитных параметров образца (κ , I , $H_{эфф}$ и др.).

К фазовым переходам первого рода следует отнести: дегидратацию и кристаллизацию рентгеноаморфных оксидов и гидрооксидов; рост кристаллов и перекристаллизацию гематита при высоких температурах за счет выгорания органической части железосодержащих комплексов, испарения влаги и др. Фазовые переходы второго рода включают в себя превращения без изменения внутренней энергии магнитоупорядоченного вещества: скачок значений I , κ , I_s , в точках Кюри и Нееля; переход ансамбля мелких частиц из суперпарамагнитного состояния в магнитоупорядоченное; скачок намагниченности при температурах электронного упорядочения.

Отжиг, сопровождающийся перестроением кристаллической решетки или кристаллизацией железистых минералов типа магнетита, маггемита, гематита - фазовый переход первого рода, может быть использован для идентификации минералов и магнитонеупорядоченных соединений (например, суперпарамагнитное состояние, лепидокрокит) по переходу из класса слабомагнитных в сильномагнитные за счет восстановления оксидов и гидрооксидов (при отжиге выше 400^0 C) или их кристаллизации. Восстановление происходит при их взаимодействии оксидов железа с углеродом и водородом, образующимися при высокотемпературной деструкции органических веществ.

Фазовые переходы второго типа могут быть использованы при решении нескольких задач. Во первых, для идентификации крупнокристаллического магнитоупорядоченного вещества по температурам Кюри и Нееля. Во вторых, для идентификации суперпарамагнитных частиц минералов при охлаждении ($KV > kT$) по магнитным измерениям и спектрам ЯГР. В третьих, для изучения распределения по размерам частиц оксидов и гидрооксидов исходя из данных ЯГР (оценка среднего размера) и магнитных измерений при различных значениях полей и температур.

Обобщая результаты многочисленных экспериментов рассмотрим эти вопросы подробнее.

2.5.1. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ТРАНСФОРМАЦИЯ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА.

Изменения происходящие в образцах при старении и прокаливании связаны с превращениями, которые означают трансформацию одних твердых фаз в другие посредством перестройки кристаллической структуры веществ. Структурные превращения в системе гидроксид-оксид при различных условиях изучены достаточно подробно разными авторами [Чалый В.П., 1972; Чухров Ф.Б., 1975; Швертман У., 1965-1989] и их образования. На рисунке

2.21 показана обобщенная схема, кратко описывающая превращения оксидов и гидроксидов железа, которые могут происходить в почвенных и лабораторных условиях.

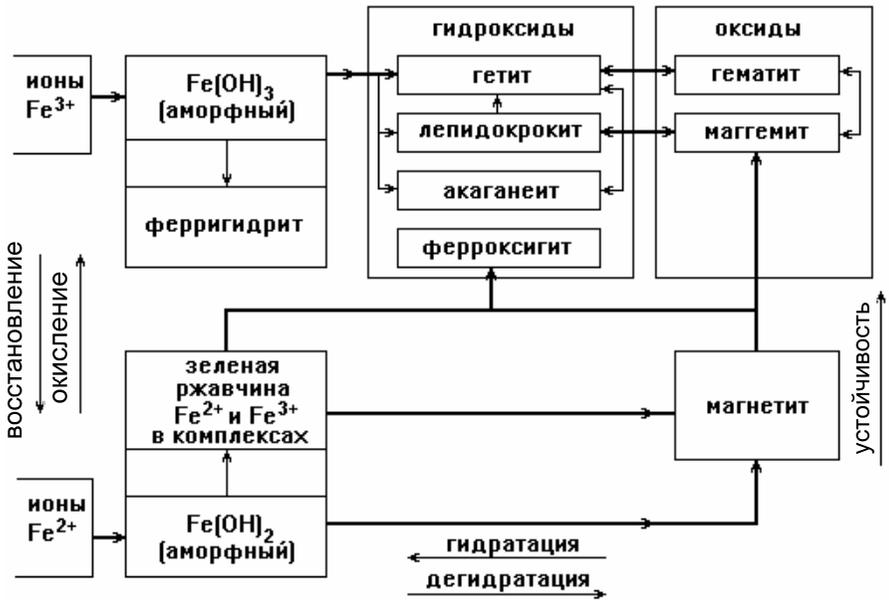


Рис. 2.21. Схема взаимопревращений оксидов и гидроксидов железа.

Из схемы видно, что гидроксиды и оксиды железа образуются при гидролизе различных соединений двух- и трехвалентного железа. Сначала образуются аморфные неустойчивые формы: зеленая ржавчина и ферригидрит. Дальнейшие превращения этих продуктов во многом определяются физико-химическими условиями.

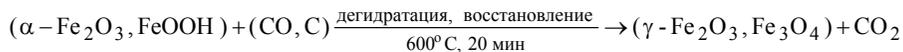
При быстром окислении и медленной дегидратации зеленой ржавчины образуется сильномагнитный гидроксид железа - ферроксицит (δ -FeOOH), который в почве встречается сравнительно редко. Если окисление происходит в сильно щелочной среде и при более медленном окислении, то образуется гетит (α -FeOOH). Лепидокрокит (γ -FeOOH) из систем двухвалентного железа практически не образуется. При прокаливании ферроксицит в интервале температур 120-200⁰С превращается в гематит. Если в образце ферроксицита присутствовал гетит, то длительная выдержка при 96⁰С приводит к его полному превращению в α -FeOOH. Прокаливание δ -FeOOH в углекислом газе без доступа кислорода преобразует его сначала в гематит, который затем восстанавливается до магнетита. Если дегидратация Fe(OH)₂ происходит быстрее окисления, то образуется ферримагнитный вюстит, который

неустойчив и в дальнейшем превращается в магнетит и маггемит. При дегидратации и контролируемом окислении из зеленой ржавчины могут быть получены ферримагнитные оксиды - магнетит и маггемит.

γ и β -формы гидроксидов железа образуются, как правило, из систем трехвалентного железа. Гидролиз соединений Fe^{3+} обычно приводит к образованию гетита через промежуточную фазу ферригидрит. Однако, присутствие в растворе ионов Cl^- и SO_4^{2-} способствует образованию акаганеита. В присутствии флюорита (KF) также образуется $\beta\text{-FeOOH}$. При прокаливании акаганеит при 280°C превращается в гетит. Кипячение в воде в течении 6 дней приводит к превращению $\beta\text{-FeOOH}$ в $\alpha\text{-FeOOH}$. Катионы также влияют на образование различных форм гидроксидов. Например, установлено что присутствие в растворе ионов Mn^{2+} способствует образованию гетита, а K^+ - акаганеита.

Для почвенных условий наиболее характерны превращения в двух структурных рядах, представленных α - и γ -модификациями оксидов и гидроксидов железа. С точки зрения магнетизма почв наибольший интерес представляют превращения гетит-гематит, лепидокрокит-маггемит, маггемит(магнетит)-гематит. Дегидратация гетита приводит к его превращению в гематит. Гематит появляется после потери гетитом 6% воды. Заканчивается образование гематита с удалением 10% воды. Равновесие в системе гетит-гематит в почвах определяется влажностью, температурой, дисперсной фазой, материнской породой и теми почвенными процессами, которые в ней протекают. В частности известно, что в условиях переувлажнения и плохой аэрации преобладает гетит. При нагревании гетита в интервале температур $250\text{-}400^\circ\text{C}$ он превращается в гематит. Нагрев лепидокрокита сопровождается более сложными процессами. С потерей 2% воды восприимчивость резко возрастает, так как начинает образовываться маггемит. При потере 10% воды образец превращается в маггемит. При нагревании лепидокрокита в интервале температур $250\text{-}400^\circ\text{C}$ он полностью переходит в маггемит, который затем переходит в гематит ($\sim 450^\circ\text{C}$).

Повышенную магнитную восприимчивость органогенных горизонтов автоморфных почв объясняют различными способами. Например, связывают с синтезом сильномагнитного соединения под влиянием органических веществ: (слабомагнитные соединения железа) + органическое вещество почвы \rightarrow сильномагнитное соединение. Другой путь образования сильных магнетиков почв - при высокой температуре во время пожаров. Подобный процесс имеет место при прокаливании железных руд:



Возможно, органические вещества в обоих случаях играют одинаковую восстанавливающую роль, но при высоких температурах процессы протекают более интенсивно.

Так как после прокаливании χ почв возрастает иногда в 100 и более раз, Ле Борнь пришел к выводу [27], что при действии пожаров на поверхности почвы образуются сильномагнитные вещества, которые перемешиваются с нижними слоями землероями и корнями растений. По данным Т.И. Румянцевой [28] χ снижается при температуре около 500⁰ С. Выше 800⁰ С восприимчивость резко возрастает. Идею Ле Борня о повышении χ гумусовых горизонтов под действием огня Т.И. Румянцева отвергает, поскольку χ пахотного горизонта дерново-подзолистых почв после прокаливания, хотя и возрастает, но не становится выше, чем нижележащих горизонтов. Из литературных данных и результатов наших опытов следует, что χ почвенных образцов зависит от температуры, времени и способа прокаливания, от содержания органического вещества. Происходящие при прокаливании превращения идут, видимо, в три стадии:

1. Дегидратация гидроокислов при температурах ниже 300⁰ С:

$$\alpha, \gamma - \text{FeOOH} \rightarrow \alpha, \gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}.$$
2. Восстановление α - Fe₂O₃ до магнетита при температуре больше 300⁰ С:

$$3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2 \quad \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} = 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$$
3. Окисление при температуре больше 300⁰ С:

$$4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6 \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \text{ (сильномагнитно) или}$$

$$6\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \text{ (слабомагнитно).}$$

Для изучения зависимости χ от условий прокаливания мы провели опыты по прокаливанию болотной руды от разной начальной температуры в окислительной и восстановительной средах [29]. Для создания восстановительных условий использовали органические вещества: крахмал, сахар, д.р. Опыты проводили следующим образом: в нагретую до заданной температуры печь загружали образцы и вынимали их после достижения конечной температуры (350 - 800⁰ С). Значения χ , полученных образцов, зависят от температуры, с которой начинается и которой заканчивается прокаливание (табл. 2.5.). Максимальное возрастание χ наблюдается при начальной температуре 650-700⁰ С, минимальное - при 300-400⁰ С. Незначительная величина χ после прокаливания при 300-400⁰ С свидетельствует об отсутствии в составе образцов лепидокрокита. Кратковременное прокаливании образцов при температуре выше 300⁰ С в присутствии органического вещества (вторая стадия) приводит к восстановлению гематита как находившегося в почве, так и образовавшегося при дегидратации гидроксидов. В присутствии органического вещества образуется магнетит и χ резко возрастает.

Таблица 2.5.

Зависимость χ почв от условий прокаливания.

N Образца	$\chi, 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$									
	Начальная и конечная температуры, °С									
	300	350	400	450	500	550	600	650	700	800
1	90	110	130	120	120	130	130	280	190	100
2	-	100	150	170	170	180	210	330	140	40
3	-	-	760	1400	1400	1700	2000	1800	180	50
4	-	-	-	2500	2500	3200	5000	3700	800	120
5	-	-	-	-	5400	5400	7000	5000	1000	80
6	-	-	-	-	-	17000	19000	16000	6000	230
7	-	-	-	-	-	-	22000	14000	10000	310
8	-	-	-	-	-	-	-	22000	15000	360
9	-	-	-	-	-	-	-	-	21000	400
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	280

Механизм образования магнетита, по-видимому, подобен механизму образования шпинелей при высоких температурах. Одну из схем применительно к восстановлению гематита до магнетита можно представить так: 1) на поверхности частиц гематита в восстановительной среде образуется пленка FeO; 2) в результате диффузии ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} на границе FeO- Fe_2O_3 образуется магнетит. Ионы кислорода остаются практически неподвижными. Этот механизм обусловлен различиями радиусов ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и кислорода. Соответственно прокаливание при 300-450°С приводит к медленному возрастанию χ . При температурах 550-700°С восприимчивость увеличивается интенсивно.

Возможно, что величина χ прокаленной почвы и стойкость новообразованного магнетита зависят от формы вхождения железа в состав почвенных минералов. Железо, входящее в состав минералов, как изоморфная примесь, не будет образовывать магнетит при кратковременном прокаливании. На величину χ после прокаливания и устойчивость новообразованного магнетита, по-видимому, влияют и условия образования оксидов и гидроксидов. Например, окись Fe_2O_3 , полученная из сульфата, более активно восстанавливается, чем окись, полученная из оксалата, несмотря на большую дисперсность последней. Активность восстановления этих оксидов зависит от температуры, связана с наличием дефектов в их решетке. Сказанное согласуется с тем обстоятельством, что величина χ почвы после прокаливания не коррелирует с общим содержанием железа. Так, при прокаливании болотной руды, содержащей около 25% валового железа, χ изменяется от $20 \cdot 10^{-6}$ до $23000 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$; для смеси чистого кварцевого песка, 30% химически чистой α - Fe_2O_3 и 5% крахмала χ увеличивается от 15 до

$300 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, а χ примитивной песчаной почвы, содержащей 0,5% валового железа - от 4 до $750 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$.

Обобщая результаты экспериментов можно сделать вывод о том, что гипотеза Ле Борня несостоятельна, так как маловероятно, что все почвы, у которых χ верхнего гумусового слоя превышает χ материнской породы, подвергались неоднократному действию огня. Более того, разные почвы характеризуются определенными профильными кривыми χ , и трудно допустить, что землерои и корни растений распределили сильномагнитный материал характерным образом для каждого типа, подтипа, вида почв. Наконец, если учесть зональность значений χ и особенно отношения $K = \chi_{\text{почвы}} / \chi_{\text{материнской породы}}$, то необходимо допустить зональный характер пожаров, что также маловероятно.

Используя вышеупомянутые переходы можно проводить полуколичественные определения некоторых форм соединений железа. Например, можно определять количество железа в структуре силикатов (силикатное) и остального железа (несиликатное) после отжига образцов при температуре 900^0 C в течение 1-2 часов и последующей съемкой спектров ЯГР. Возможность такого применения отжига и ЯГР спектроскопии основывается на том факте [29], что силикатное железо даже после спекания вещества почв при температуре выше 900^0 C остается распределенным в стеклообразной массе и не дает СТС. Магнитоупорядоченные минералы при отжиге образуются в основном только за счет несиликатного железа. Отжиг образцов сопровождается появлением секстета гематита. По мере роста температуры отжига площадь под секстетом возрастает, а под дублетом соответственно уменьшается. При $900\text{-}960^0 \text{ C}$ "перекачивание" площадей прекращается. По соотношению площадей под секстетом и дублетом можно оценить количество несиликатного и силикатного железа. Железо, дающее дублет, можно трактовать по-разному, в зависимости от условий его наблюдения. До отжига в дублет дают вклад атомы железа, находящиеся в различных магнитонеупорядоченных (парамагнитных) состояниях: рентгеноаморфное; суперпарамагнитные частицы оксидов и гидроксидов с размером менее 5-15 нм; железо, входящее в состав органических и минеральных солей; железо, входящее в структуру алюмосиликатов (силикатное); железо, адсорбированное на поверхности дисперсной фазы и др. После отжига за дублет могут быть ответственны: атомы силикатного железа и железо, образующие островки, состоящие из группы атомов. Если островки расположены так, что процесс диффузии затруднен, а спекание приводит к их изоляции и затруднению их "схлопывания", то в спектрах ЯГР должен наблюдаться дублет. Мелкодисперсные островки остаются разобщенными, и препятствует возникновению магнитоупорядоченного

состояния. Как правило, такого железа в почвенных образцах чрезвычайно мало в сравнении с силикатным.

Как уже отмечалось, отжиг почвенных образцов приводит к появлению СТС в спектрах ЯГР, что свидетельствует о появлении в препаратах магнитоупорядоченных минералов. Целесообразно выяснить за счет каких форм соединений железа появляется СТС: только из-за дегидратации и последующей кристаллизации свободных форм несиликатного железа или еще и вклада железа алюмосиликатов? С этой целью каолинит, монтмориллонит и нонтронит с обменным железом отжигали при разных температурах. Для исследования илистую фракцию ($< 0,001$ мм) монтмориллонита и каолинита переводили в Na^+ - форму, затем насыщали Fe^{57} . Природный нонтронит содержит в структуре значительное количество ионов трехвалентного железа, поэтому образцы были насыщены трехвалентным Fe^{57} , после чего прокаливались в течение 2-х часов. Ранее нами было обнаружено [29], что при прокаливании насыщенных Fe^{3+} монтмориллонита и каолинита меняется форма спектра ЯГР, начиная с температуры 250°C . Это изменение могло произойти вследствие диффузии поверхностных атомов железа в структуру пакетов, а так же из-за изменения структуры самого минерала. Для установления причины изменения параметров спектров необходимо изучить минералы, содержащие железо как в структуре, так и на поверхности - в адсорбированном состоянии.

Все исходные образцы до насыщения и после насыщения имели спектр в виде дублетов, описанных ранее, или синглета (нонтронит). Отжиг образцов до 1000°C меняет форму спектра, но СТС не появляется. ЯГР спектр прокаленных образцов характеризуется большим КР, чем у не прокаленных. Все это говорит о парамагнетизме образцов как до, так и после прокаливания, и изменении структуры глинистых минералов. По параметрам дублетов до и после прокаливания было установлено, что при нагреве исследованных образцов до температуры 250°C атомы поверхностного железа стремятся занять диспозиции в октаэдрах минералов. Заселенность тетраэдров при этом уменьшается. Дегидроксилизация глинистых минералов начинается с температуры $250-300^{\circ}\text{C}$, завершается - вблизи $600-700^{\circ}\text{C}$. Образование свободных оксидов и гидроксидов при малых концентрациях поверхностного железа не происходит. Конечные продукты термического разрушения каолинита, монтмориллонита и нонтронита, прокаленных при 1000°C , это соединения, содержащие железо в шестерной координации. Степень совершенства структуры у продуктов термического разрушения разных глинистых минералов различна.

2.5.2. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫХ МИНЕРАЛАХ.

Как отмечалось ранее, малый размер частиц оксидов и гидроксидов и наличие изоморфных замещений в их структуре вызывают изменение магнитных параметров. При уменьшении размера частиц и увеличении числа изоморфных диамагнитных ионов (магнитное разбавление) в структуре уменьшаются восприимчивость и намагниченность, эффективное магнитное поле на ядре, температура фазовых переходов и т.д. Кроме того, изменяется характер температурных зависимостей магнитных параметров и формы мессбауэровских спектров. При уменьшении размеров частиц и увеличении магнитного разбавления $H_{\text{эфф}}$ сначала уменьшается, а затем обращается в ноль. Так же ведет себя и намагниченность насыщения подрешеток вещества, представляющего эти частицы. Эти эффекты объясняются уменьшением энергии обменного взаимодействия ионов железа из-за увеличения среднего расстояния между ними при магнитном разбавлении. При уменьшении размеров частиц энергия взаимодействия уменьшается за счет увеличения относительного числа поверхностных ионов железа, которые взаимодействуют слабее, чем ионы внутри частицы. При увеличении температуры образца происходят аналогичные изменения. Однако природа этих изменений связана с магнитным фазовым переходом ансамбля мелких частиц из магнитоупорядоченного состояния в суперпарамагнитное. Переход этот описан ранее в главе 1 и объясняется релаксационными тепловыми флуктуациями магнитного момента частиц. В мессбауэровском спектре это проявляется в “схлопывании” секстета линий через ряд промежуточных спектров в суперпарамагнитный дублет (рис. 2.22). Для фиксации магнитоупорядоченного состояния вещества в любом методе необходимо, чтобы время релаксации было больше времени измерения. Время релаксации изменяется в соответствии с формулой 1.48 (гл.1), где в показателе экспоненты нужно учесть энергию магнитного момента частицы в магнитном поле ($\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}$), где \mathbf{M} - магнитный момент частицы.

$$\tau_0 = f_0 \cdot \exp \left\{ -\frac{G_{\text{KV}} + \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}}{kT} \right\} \quad (2.1)$$

Из этого следует, что существует несколько возможностей перевода суперпарамагнитных частиц в магнитоупорядоченное состояние. Одна из них заключается в увеличении объема частиц (размера), что иногда невозможно сделать в эксперименте. Вторая связана с уменьшением температуры исследуемого образца и третья - с увеличением магнитной энергии при увеличении напряженности внешнего магнитного поля. Наиболее перспективным и легко осуществимым является проведение температурных измерений.

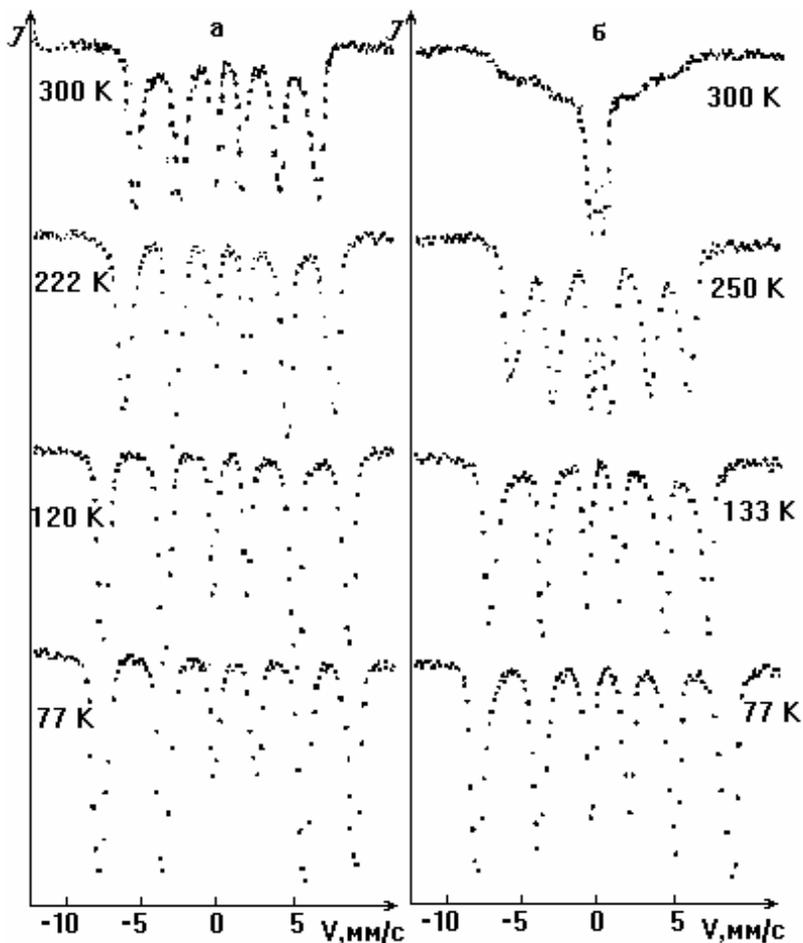


Рис. 2.22. ЯГР спектры гетита при разных температурах и размерах частиц: а) - 30 нм, б) - 13 нм.

При этом, явление суперпарамагнетизма можно использовать для изучения распределения частиц по размерам и расчета среднего размера и ширины распределения. В мессбауэровской спектроскопии основным параметром для таких исследований будет служить соотношение секстета и суперпарамагнитного дублета по площадям ($\delta(T)$) при условии, что они принадлежат одному и тому же веществу [25]. Измеряя зависимость $\delta(T)$, можно вычислить методом минимизации все параметры распределения частиц по размерам [25].

Количественное влияние изоморфных замещений на форму спектра изучено слабо. В почвенных условиях, однако, присутствуют оба фактора. Принципиальная возможность их разделить состоит в максимальном понижении температуры исследований. При температуре близкой к абсолютному нулю остается только влияние изоморфных замещений, проявляющееся в пониженном значении $H_{эфф}$. Поэтому, измеряя в эксперименте зависимость $H_{эфф}(T)$ и экстраполируя эту зависимость в область низких температур, можно выделить влияние только магнитного разбавления.

На практике часто используют для расчета средних размеров частиц другой метод, основанный на совместном применении рентгеновской дифрактометрии (РД) и МС. В работе [30] приводятся эмпирические формулы зависимости эффективного магнитного поля от магнитного разбавления (мольные проценты замещенных ионов - С) и размера частиц, определяемого другими методами. Например, если в качестве среднего размера взять размер блоков когерентного рассеяния (D), определяемый методом РД, то формула для $H_{эфф}$ Al-гетита будет:

$$H_{эфф} = 506 - 0,42 \cdot C - 87/D, \text{ (при } T=4 \text{ K).} \quad (2.2)$$

Если средний размер определять из данных измерения удельной поверхности (S), то формула будет другой:

$$H_{эфф} = 498 - 1,36 \cdot C - 0,11 \cdot S, \text{ (при } T=77 \text{ K).} \quad (2.3)$$

Видно, что эти формулы позволяют рассчитывать и средний размер и концентрацию изоморфных замещений по измеренным при разных температурах значениям $H_{эфф}$.

Аналогичный анализ температурной зависимости намагниченности или восприимчивости также позволяет оценить средний размер частиц оксидов и гидроксидов железа. Исследования в этой области малочисленны, требуют серьезного анализа и дальнейшего развития.

Размеры частиц и степень изоморфных замещений могут служить индикатором различных почвенных условий. Особенно ярко этот факт проявился при изучении латеритов Восточной Африки [25]. Типичные мессбауэровские спектры образцов латеритов при комнатной температуре представляют из себя суперпозицию секстета гематита и суперпарамагнитного дублета, обусловленного наличием высокодисперсного гетита. ЯГР спектры некоторых латеритов уже при комнатной температуре содержат секстет гетита (рис. 2.23). При понижении температуры происходит исчезновение дублета и его "перекачка" в секстет гетита. $H_{эфф}$ для гетитов во всех образцах было ниже стандартного (табл. 2.5), что говорит о наличии изоморфных замещений железа на алюминий.

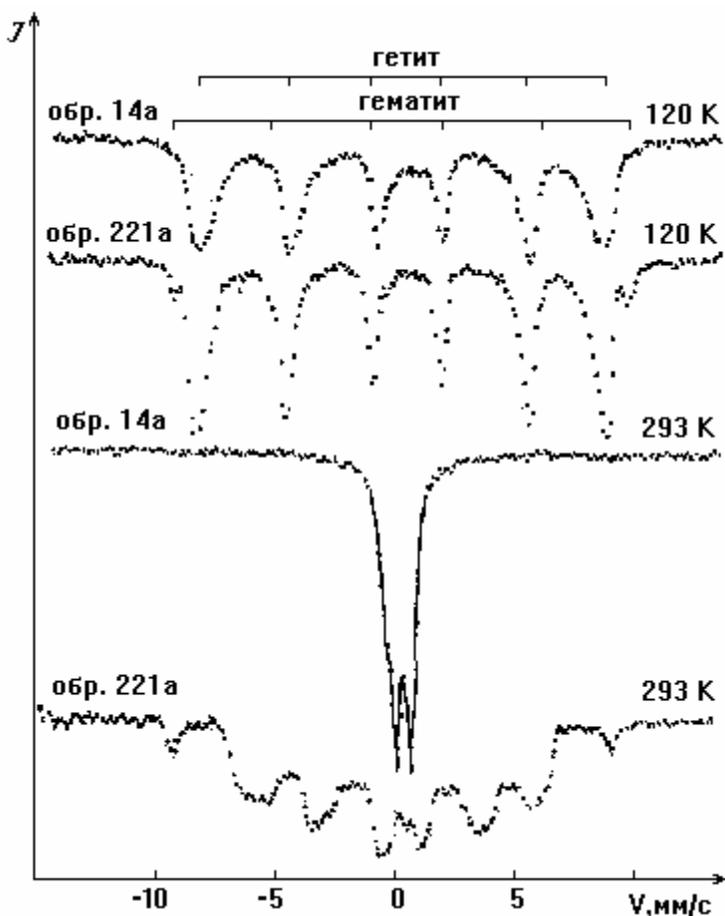


Рис. 2.23. Типичные спектры латеритов.

Средний размер частиц Al-гетита для различных латеритов был от 15 нм до 35 нм и определялся как из данных МС, так и с использованием рентгеновской дифрактометрии (РД). Степень Al-замещений рассчитывалась с использованием эмпирических формул из работы [30] и составила от 6 до 18 мол. %. Для изученных латеритов установлено, что в гидроморфных условиях латериты содержат гетит с большим размером частиц, но с меньшей степенью замещений, чем в автоморфных. Так например, образец 14а, взятый с водораздела (автоморфные условия) имеет средний размер частиц Al-гетита $d_{cp}=10$ нм и $S=15$ мол. %, а образец 221а, взятый с низинной прирусловой

террасы (гидроморфные условия) - $d_{cp}=35$ нм и $C=6$ мол. % Обнаружено также, что соотношение фаз гетит/гематит связано с почвенными условиями. В гидроморфных условиях процентное содержание гетита выше, чем в автоморфных.